

Mastergradsoppgave i kjemi

Søren Jakobsen

Nye ligander for Pt-MOF strukturer

Omfang: 60 studiepoeng

KJEMISK INSTITUTT

Det matematisk-naturvitenskapelige
fakultet

UNIVERSITETET I OSLO 03/2006



Forord

Dette arbejde er udført på Kjemisk Institutt ved Universitet i Oslo.

Jeg må rette en stor tak til mine vejledere og ledere af katalysegruppen Mats Tilset, Karl Petter Lillerud og Unni Olsbye. I gav mig en rigtig god opgave, som jeg selv har kunnet forme, som jeg ønskede. Tak for at I gav mig en ny mulighed!

Mats og Karl Petter har hjulpet med rettelser af tekniske fejl, og flere andre har læst mindre dele af mit arbejde igennem og kommenteret det, og det har virkelig hjulpet mig. Tak skal I have.

Min mor fortjener en særlig tak for at hun har rettet sproget i min opgave, og fjernet alle de norske ord og vendinger, som havde sneget sig ind alle steder. Tak også til min bror Sune og min far. I har klaret at støtte mig, selvom I har været langt borte.

Desuden en stor tak til alle i den samlede katalysegruppe, specielt til Alexander for hjælp på metalorganisk laboratoriet, Martin for hjælp med ^{195}Pt -NMR og Kai for hjælp med MOF synteserne og pulverrøntgendiffraktion. I har alle været med til at skabe et godt fagligt miljø og en hyggelig stemning.

Tak til Trude, Gunnar og Heidi. Jeg har gennem de sidste par år næsten set jer mere end min egen familie. I har været gode samtalepartnere både til faglige og ikke fuldt så faglige ting.

Sidst men ikke mindst en stor tak til min kone Marianne for at du har ladet mig fordybe mig i kemien (næsten) uden at klage. Din støtte gennem de sidste 5 år har været mig uvurderlig.

Det har været en lang vej, men nu er jeg der!

Søren Jakobsen
Oslo, marts 2006

2. Udgave, maj 2006.

Forskellen fra første udgave er, at der er rettet nogle skrivefejl og at bilag 2j på side 213 er udskiftet.

Opgaven og den tilhørende præsentation modtog den 28. april 2006 karakteren **A** fra en komité bestående af:

Prof. Mats Tilset, Kjemisk institutt, UiO.

Prof. Karl-Petter Lillerud, Kjemisk institutt, UiO

Prof. Carl Henrik Gørbitz, Kjemisk institutt, UiO.

Prof. Finn Knut Hansen, Kjemisk institutt, UiO.

1. Aman. Vidar R. Jensen, Kjemisk institutt, UiB

Kommiteen bedømte opgaven og det udførte arbejde som meget omfattende, samt præsentationen meget god. Der faldt dog følgende kritik: Referencerne burde have indeholdt alle forfatterens navne, figurene burde have haft figurtekst og nummerering og efter hvert kapitel i den eksperimentielle del burde der have været en generel diskussion med refleksion i forhold til fremtidige muligheder.

Indholdsfortegnelse

Forord	3
Indholdsfortegnelse.....	5
Forkortelser	8
Udførte forsøg.....	9
Projektbeskrivelse	11
Indledning.....	13
Uddybning af projektet	15
Referencer	17

SEKTION I

Indledning Sektion I.....	21
---------------------------	----

Kapitel 1

Homogen katalyse – Metalorganiske komplekser	23
Homogen katalyse.....	23
Metalorganiske komplekser	25
Katalytiske systemer	28
Referencer	30

Kapitel 2

Heterogen katalyse – Zeolitter.....	31
Bindinger på overflader.....	31
Zeolit syntese.....	33
Metalkatalyse	36
Referencer	37

Kapitel 3

Metalorganiske netværk – MOF	39
Introduktion.....	39
Linkermolekyler og koordinationsmetaller	41
Yaghi systemer.....	43
Referencer	46

Kapitel 4

Heterocycliske N holdige ligander og diiminer	47
Pyridiner.....	47
2,2'-bipyridiner	53
1,10-phenanthroliner	53
Diiminer	54
Referencer	56

Kapitel 5

Karakterisering	57
Kernemagnetisk resonans spektroskopi – NMR	57
Infrarød spektroskopi - IR	61
Massespektrometri – MS	64
Elementanalyse – mikroanalyse	68
Thermogravimetrisk Analyse – TGA	69
Referencer	70

SEKTION II

Indledning Sektion II	73
Diiminer	75
Introduktion	75
Syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien	75
Syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks	76
Forsøg på syntese af andre diiminer	77
Eksperimentelt	79
Referencer	87
Bipyridiner	89
Introduktion	89
Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre	89
Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre platindichlorid kompleks	91
Syntese af MOF med 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre	97
Eksperimentelt	100
Referencer	105
Biquinoliner	107
Introduktion	107
Forsøg på syntese af 6,6'-dimethyl-2,2'-biquinolin	107
Eksperimentelt	109
Referencer	110

Phenanthroliner	111
Introduktion	111
Syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin.....	111
Lithierings reaktioner med 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin.....	114
Nukleofil substitution på 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin med methanoat ..	115
Syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin	116
Syntese af 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin	119
Syntese af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin	122
Hydrolyse af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin	122
Platindichlorid komplekser af 1,10-phenanthrolin derivater	123
Eksperimentelt.....	124
Referencer	152
 Konklusion.....	 153
 Apparatur	 155

BILAG

Diimin bilag	159
Bipyridin bilag.....	197
Biquinolin bilag	229
Phenanthrolin bilag	233
Samlet referenceliste.....	269
Indsendt manuskript	273
Poster OKV 2005.....	301
Poster OKV 2006.....	302

Forkortelser

d: dubblet

dd: dubblet af dubblet

DMSO: DiMethylSulfOxid

DMF: DiMethylFormamid

HMQC: Heteronuclear correlation through Multiple Quantum Coherence

IR: InfraRød spektroskopi

mp: mulitplet

MOF: MetalOrganiske Netværk

MS: MasseSpektrometri

NMR: KerneMagnetisk Resonans spektroskopi

NOE: Nuclear Overhauser Enhancement

s: singlet

SEM: Skannende ElektronMikroskop

t: triplet

THF: TetraHydroFuran

TGA: ThermoGravimetrisk Analyse

TLC: TyndLags Kromatografi

Udførte forsøg

Diiminer

Syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien	79
Syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks	81
Syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-1,4-diazabutadien	83
Forsøg på syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien, som gav 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre.....	83
Forsøg på syntese af 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks med forkert udgangsstof	85
MOF syntese med 1,4-bis(4-CO ₂ HC ₆ H ₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien.....	86

Bipyridiner

Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre	100
Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks	101
MOF synteser med bipyridiner	105

Biquinoliner

Forsøg på syntese af 6,6'-dimethyl-2,2'-biquinolin, som gav 6,6'-dimethyl-2,3'-biquinolin	109
--	-----

Phenanthroliner

Syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin	124
Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre	129
Syntese af 3,8-dimethoxy-1,10-phenanthrolin	135
Syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin fra 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin ..	136
Syntese af tetrakis(triphenylphosphin)-palladium	138
Syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin via 8-hydroxy-3-methylquinolin ved kondensation.....	139
Forsøg på syntese af 4,7-dihydroxy-3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin	140
Syntese af <i>o</i> -bis-(β-dicarbethoxyvinylamino)-benzen	141
Syntese af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin	142
Syntese af 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin.....	143
Syntese af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin.....	145
Reaktion mellem 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin og methyliodid	146
Reaktion mellem 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin og methanol ved syre katalyse	146
Hydrolyse af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin.....	147
Transesterfisering af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin	147
Syntese af platindichlorid komplekser.....	148
MOF synteser med phenanthroliner	151

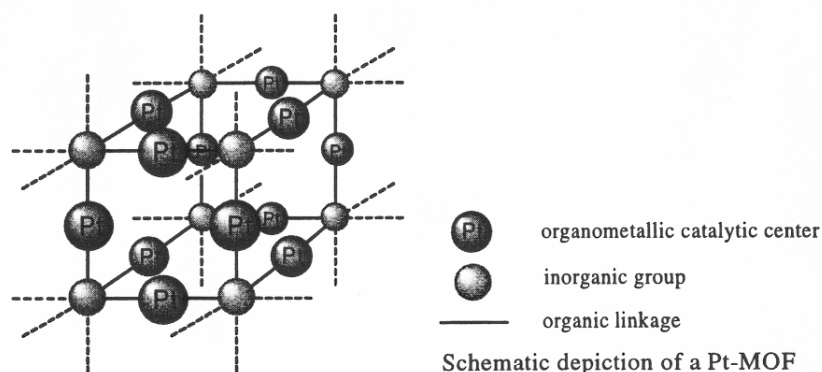
Prosjektbeskrivelse av M.Sc. prosjektet til Søren Jakobsen:

“Nye ligander for Pt-MOF strukturer”

Veiledere: Mats Tilset og Karl-Petter Lillerud

Mål: Syntese av nye Pt-MOF (Metal Organic Framework) strukturer.

Problemstilling: I et samarbeide mellom Tilsets gruppe og katalysegruppen søker vi å heterogenisere metallorganiske Pt-strukturer som er aktive i sammenheng med hydrokarbon C-H aktivering. Dette ønskes oppnådd ved syntese av rigide 3-dimensjonale nettverksstrukturer, såkalte Metal Organic Framework (MOF'er). En skjematisk fremstilling av en Pt-MOF er gitt nedenfor.



Metoder: Organisk syntese vil benyttes for å fremstille aktuelle ligander for Pt. Disse kan være bifunksjonelle derivater av bipyridin eller fenantrolin. Homogene Pt-komplekser basert på disse ligandene må fremstilles. MOF'er vil syntetiseres ved hydrotermal syntese metodikk. Karakterisering skjer hovesakelig ved NMR, IR, Xray.

Fremdriftsplan:

Vår 2004

- Litteraturstudier
- Syntese av ligander som er aktuelle for inkorporering i nye Pt-MOF strukturer

Høst 2004

- Syntese av metallorganiske Pt komplekser
- Syntese av Pt-MOF strukturer

Vår 2005

- Skrivning av oppgaven

Oslo, 25.2.2004.

Søren Jakobsen

Mats Tilset

Karl-Petter Lillerud

Indledning

Mit Mastergradsprojekt har været et samarbejde mellem to ganske forskellige grupper, som har et fælles mål: at være i stand til at udnytte fordelene ved homogene katalysatorer i heterogene systemer. Som hovedvejleder har jeg haft professor Mats Tilset, hvis gruppe arbejder med metalorganisk kompleks kemi med specielt fokus på C-H aktivering (1) og fysisk-kemiske egenskaber af metalorganiskekomplekser (2, 3). Min covejleder har været professor Karl Petter Lillerud fra gruppen, som arbejder med heterogenkatalyse, med speciel fokus på mikroporøse strukturer og deres potentielle katalysator virkninger, både praktisk og modelleret (4).

Hoveddelen af mit praktiske arbejde er gjort på metalorganisk laboratoriet, med klassiske organiske og metalorganiske teknikker. MOF synteserne er hovedsageligt gjort på heterogenkatalyse laboratoriet under betingelser, som minder om dem, man bruger ved zeolit syntese. Muligheden for at benytte begge laboratorier med tilgang til udstyr, karakteriseringsmetoder og knowhow har suppleret hinanden på en meget fin måde. Således er der benyttet typiske faststof karakteriserings teknikker på nogle af de organiske og metalorganiske forbindelser.

Jeg har valgt at dele opgaven op i to sektioner:

Sektion I er en generel kemisk baggrund i de emner, som knytter sig til den kemi, jeg har arbejdet med. Denne sektion er specielt nødvendig i min opgave, fordi jeg har arbejdet i to meget forskellige forskningsgrupper, som har helt forskellige teoretiske baggrunde. Metoder og teorier som er trivielle i den ene gruppe, kan være den anden fuldstændig ukendte. Sektion I kan læses som en separat teoretisk gennemgang af forskellige vigtige kemiske emner og metoder og på denne måde bruges som et lille opslagsværk, også under gennemlæsning af Sektion II.

Sektion II er en gennemgang af det praktiske arbejde jeg har udført i løbet af min tid på Masterstudiet. Den er opbygget med et kapitel for hver MOF linkerstruktur type, som jeg har arbejdet med. I hvert af disse kapitler gennemgås først de synteser jeg har gjort og tankerne omkring dem, hvorefter de eksperimentelle betingelser og udførelser står beskrevet.

Til sidst i Sektion II er der en kort konklusion på min opgave med en generel diskussion af mine resultater i forhold til den opgave jeg har fået stillet.

Referencer

- 1 Lars Johansson; Doc. Scient afhandling: Hydrocarbon C-H Activation at Cationic Pt(II) Diimine Complexes, **2000**, UiO
- 2 Irene Fjeldahl; Hovedoppgave for cand.scient.-graden: Studier av oksidasjonskjemien til noen Os- og Ir-komplekser, **2001**, UiO
- 3 Erik Fooladi; Hovedoppgave for cand.scient.-graden: Oksidativt induserte reductive eliminasjoner. Et mekanistisk studium av oksidasjonskjemien til CnRhMe_3 , **1997**, UiO
- 4 Stian Svelle; Doc. Scient afhandling: An Experimental and Theoretical Study of Reaction Steps Relevant to the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction, **2004**, UiO

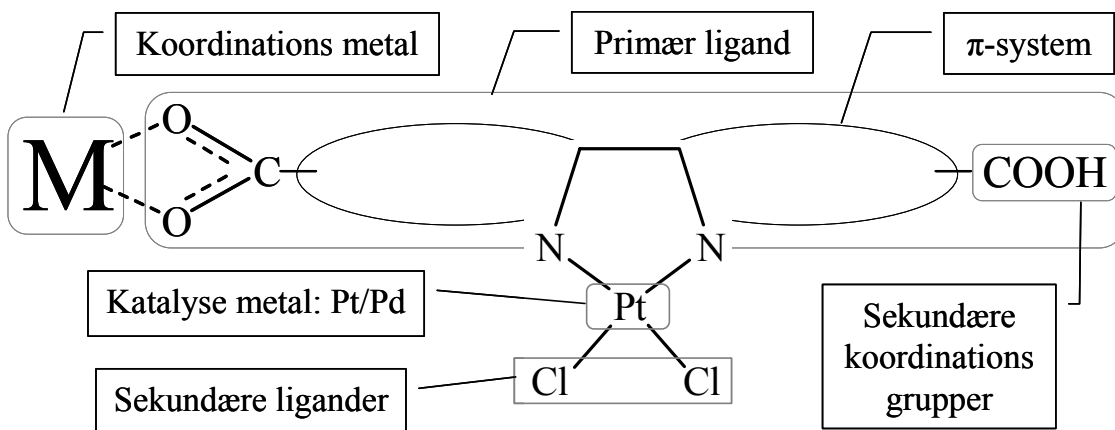
Uddybning af projektet

Katalysegruppens mål er at producere katalysatorer med alle fordelene fra både homogen og heterogen katalyse og at opnå dette ved at bygge metalorganiske netværk (MetalOrganic Frameworks, MOF – se kapitel 3) af metalorganiske komplekser, som på forhånd er kendt for at have katalytiske egenskaber i homogene systemer. Med en MOF kan en interpenetrabel struktur med en stor indre overflade opnås, som vil være tilgængelig gennem porer af en sådan størrelse, at reaktanter og produkter kan diffundere ind og ud (kapitel 3). De katalytiske centre vil være veldefinerede, fordi de vil være bygget op af metalkomplekserne selv og derfor også relativt lette at modellere. Komplekserne kan syntetiseres med mange forskellige steriske og elektroniske egenskaber og dermed haves exceptionelle muligheder for fintuning, så den ønskede katalysatorvirkning kan opnås (kapitel 1 og 4).

For at få et succesfuldt system stilles der visse krav til MOF-linkerne (se kapitel 3 for information om MOFer):

- Mulighed for koordination til et MOF koordinationsmetallet.
- Krav om et katalytisk metalcenter med en vis stabilitet.
- En primær ligand, som både kan koordineres til katalysatormetallet og til koordinationsmetallet, og som kan tunes elektronisk og sterisk.
- Sekundære ligander som kan gøre det katalytiske metalcenter stabilt uden at blokkere det for katalyse.
- En vis længde på selve linkeren, så de dannede porer i MOF'en er af molekylære størrelser.

En mulig linker opbygning er denne:



Den mest essentielle del af linkeren er det katalytiske metalcenter, og her er valget faldet på det kendte katalytisk aktive metal platin, af grunde som er beskrevet i kapitel 1 og 2, samt fordi metalorganiskgruppen har stor erfaring med komplekser med netop dette metal. For at der skal være mulighed for at kunne benytte det homogene kompleks til opbygning af en MOF, kræves at det er ganske stabilt, helst både termisk, overfor vand og overfor oxygen. Dette gør, at katalysatormetallet skal bindes ganske stærkt til sine ligander, specielt til den ligand som skal sørge for at metallet forbliver bundet i MOFen. Der findes flere gode kandidater, og Tilset gruppen har erfaring med flere af dem.

Valget af primær ligander, dem der skal holde katalysatormetallet bundet i MOFen, faldt på bidentante nitrogenholdige systemer. Disse koordineres stærkt til platin ved at begge de to nitrogener donerer sit lonepair til metallet og samtidig accepterer tilbagedonationen gennem et pi overlap fra metallet (sigma-donar/pi-akceptor binding – se kapitel 1). Desuden findes der flere katalytiske systemer som har netop denne type ligand.

De sekundære ligander bør også sidde godt fast på metallet og gerne gøre komplekset relativt let at syntetisere, men samtidig må det plankvadratiske metalcenter ikke blokeres for angreb oppe og nedefra, sådan at muligheden for reaktion og dermed katalyse ødelægges (se kapitel 1). Chlor er her en egnet ligand, fordi platindichlorid komplekser er relativt stabile og let tilgængelige.

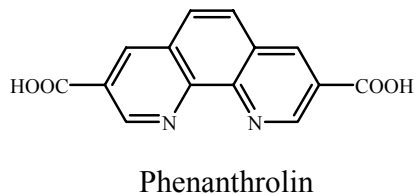
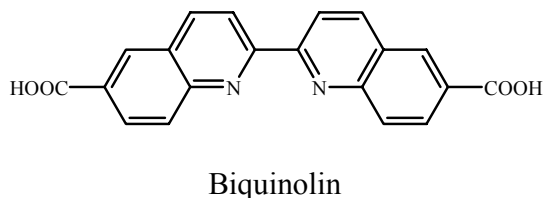
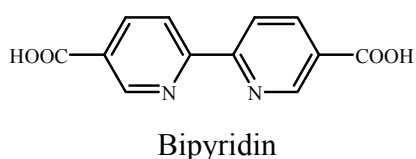
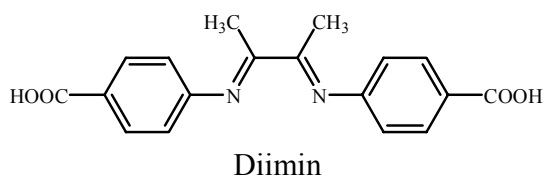
For at binde komplekset i de heterogene MOF netværk, kræves en sekundær koordinationsgruppe, som ikke umiddelbart bindes til katalysatormetallet, men stadig kan koordineres stærkt til koordinationsmetallet, altså det metal, som skal samle MOFerne. Carboxylsyregrupper udfylder denne rolle ganske godt, for selvom de er til stede i liganden, vil katalysatormetallet alligevel fortrinsvis bindes bidentant til de to nitrogens ledige elektronpar. MOFer dannet ved binding til carboxylsyre/carboxylater er også kendt fra litteraturen (kapitel 3). Muligheden for at danne netværk findes kun, hvis der er minimum to sekundære koordinations grupper (se kapitel 3).

For at få simple og ordnede strukturer ønsker vi at lave komplekser, hvor de sekundære koordinationsgrupper sidder i hver ende af primærliganden. Dette bør også give strukturerer med størst muligt internt volumen og store porer.

De første forsøg på at bygge MOFer efter ovenstående model blev gjort af Kai Chung Szeto, som fik syntetiseret MOFer baseret på 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre som platindichlorid kompleks med gadolinium som koordinationsmetal (1). En væsentlig begrænsning på de første synteser var, at der ikke fandtes ret mange egnede kommercielt tilgængelige primær ligander, som tilfredsstillede alle modellens krav. Den eneste vi kunne finde var netop 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, som er ganske dyr (2). Desuden

blev MOFerne fremstillet ved typiske zeolit betingelser, som vil sige at primær liganderne, et platin salt, et salt af koordinationsmetallet og et solvent blev opvarmet sammen.

Min primære opgave i projektet har været at syntetisere flere linkere, som har de krævede specifikationer: nitrogenholdige bidentante ligander indeholdende to modsatstillede carboxylsyregrupper. Dette har jeg forsøgt med 4 forskellige linkertyper: α -diiminer, 2,2'-bipyridiner, 2,2'-biquinoliner og 1,10-phenanthroliner.



For at få mere kontrol under selve MOF syntesen og fjerne nogle reaktionsparametre, har der været et ønske om at fremstille platinkomplekset først, for derefter at kunne reagere det med koordinationsmetallet. Af denne grund har jeg fremstillet platindichlorid komplekser af en del af de syntetiserede ligander.

En del af de fremstillede platin komplekser samt primær ligander har allerede været brugt i MOF synteseforsøg af mig selv og mine kolleger, med varierende succes.

Referencer

- 1 Kai Chung Szeto; Hovedoppgave for cand. scient.-graden: Konstruksjon, syntese og karakterisering av nye koordinasjonspolymerer med potensielle katalytiske aktive seter, **2004**, UiO
- 2 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre koster cirka 1000kr/g Aldrich, Februar 2006

SEKTION I

Teori

Indledning

Kapitel 1: Homogen katalyse – Metalorganiske komplekser

Kapitel 2: Heterogen katalyse – Zeolitter

Kapitel 3: Metalorganiske netværk – MOF

Kapitel 4: Heterocycliske N holdige ligander og diiminer

Kapitel 5: Karakterisering

Indledning Sektion I

For effektivt at kunne syntetisere de MOF systemer, som ønskes, er det nødvendigt med kundskab om ganske mange emner. Selve det katalytiske center på MOFen kræver viden om metalorganiske komplekser og homogen katalyse, mens det 3-dimensionelle netværk, som MOFen består af, opfører sig som et zeolitsystem, hvorfor viden om bindinger på overflader og zeolitter også er nødvendig. For at kunne tune på de metalorganiske komplekser som MOFen skal opbygges af, er det nødvendigt med kundskab om heterocykliske ligander. Desuden må konceptet omkring MOFer være kendt. For at kunne karakterisere de produkter og mellemprodukter, som syntetiseres, må der også have et vist kendskab til forskellige analysemetoder.

Denne sektion er beregnet som en indføring i netop den teori, der er brugt i mit praktiske arbejde. Nogle emner kan virke trivielle, men fordi der er to meget forskellige forskningsgrupper involveret i mit projekt med meget forskellige baggrunde, anses det for vigtigt, at alle emnerne alligevel gennemgås.

Der er i alle kapitlerne givet referencer, som kan bruges, hvis der ønskes en mere dybdegående behandling af emnerne.

KAPITEL 1

Homogen katalyse – Metalorganiske komplekser

Homogen katalyse

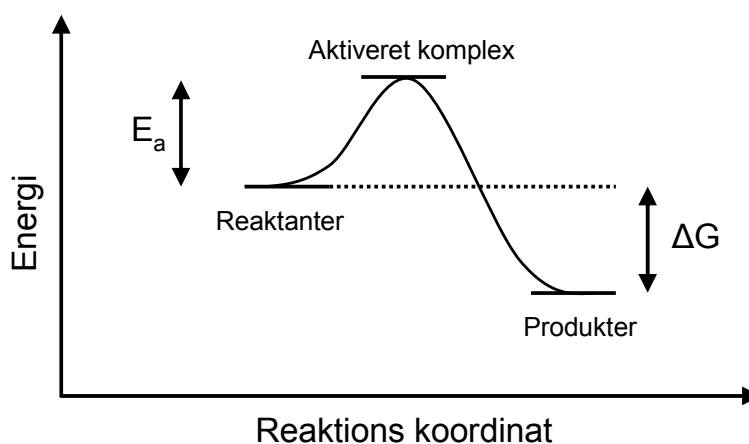
Kemiske reaktioner er kendetegnet ved, at en eller flere specier reagerer med hinanden og bliver til et eller flere produkter. For at en kemisk reaktion skal kunne ske, skal tilvæksten i Gibbsenergi være mindre end nul:

$$\Delta G < 0$$

Dette er det termodynamiske krav til reaktionen, men det er ikke det eneste som må til. For at der skal kunne være tale om en egentlig reaktion mellem de to specier X og Y, må der også være en vis reaktionshastighed og den kan beskrives ved:

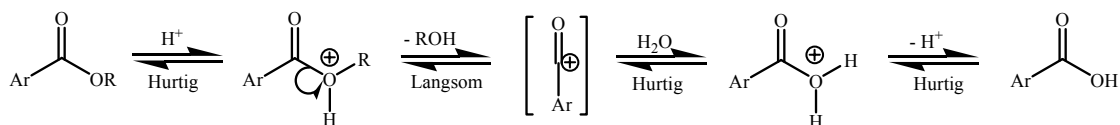
$$v = A \cdot e^{-E_a / RT} [X] \cdot [Y]$$

Hvor leddet E_a groft kan betragtes som aktiveringsenergien for reaktionen, altså den energi der må tilføres de frie reaktanter, for at de skal kunne komme over den energi barriere, som adskiller dem fra produkterne:



En katalysator er en forbindelse, som virker på en kemisk reaktion således, at denne går hurtigere. Den kan virke på to måder: 1 - ved rent geometrisk at gøre reaktanterne lettere tilgængelige for hinanden, eller 2 - ved at sænke aktiveringsenergien ved at finde en ny og lettere reaktionsvej. Det vigtige her er, at katalysatoren indgår i reaktionen, men regenereres i sluttrinnet, således at den totalt set ikke forbruges.

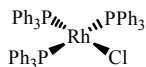
Indenfor organisk kemi er syre/base katalyse nok det mest almindelige; dette indgår i utrolig mange forskellige reaktioner f.eks. den syrekatalyserede ester hydrolyse for aromatiske syrer:



A_{Ac}1 mekanisme for ester hydrolyse (1, s 436)

Her binder H^+ sig på esteroxygenet og laver derved en neutral udgående gruppe, som fraspaltes meget lettere end alkoxyionen. Det ses desuden, at H^+ regenereres i sidste trin, for så at kunne genbruges i endnu en reaktion. Der er her tale om meget simple organiske transformationer, som ikke går, om ikke H^+ var til stede. Ovenstående katalytiske reaktion er en typisk homogen katalytisk reaktion, idet H^+ befinder sig i samme fase som reaktanterne, her i vandigt miljø.

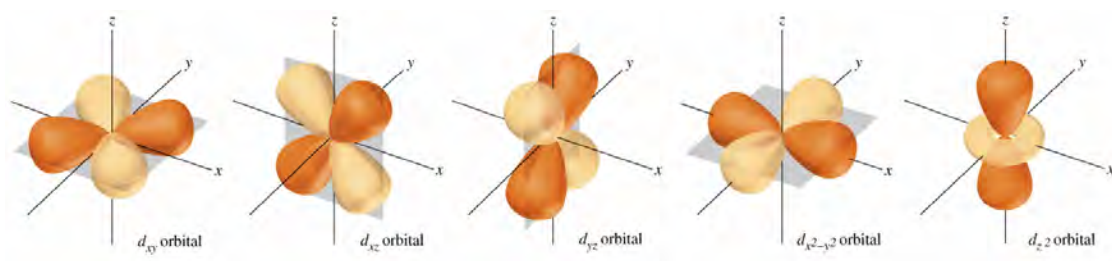
En stor gruppe katalysatorer er metalorganiske komplekser, altså organiske molekyler, som er bundet direkte til metalcentre. Disse besidder rig redoxkemi og er relativt lette at modificere, så der kan opnås nøjagtigt de egenskaber, som der er brug for. Som et eksempel kan tages Wilkinsons katalysator:



Den kan bruges som homogenkatalysator til, at hydrogenere alkener bare ved hjælp af hydrogen gas i opløsning ofte ved atmosfæres tryk og rumtemperatur (3, s 277). Dette er ellers en reaktion som traditionelt har været gjort under højt tryk.

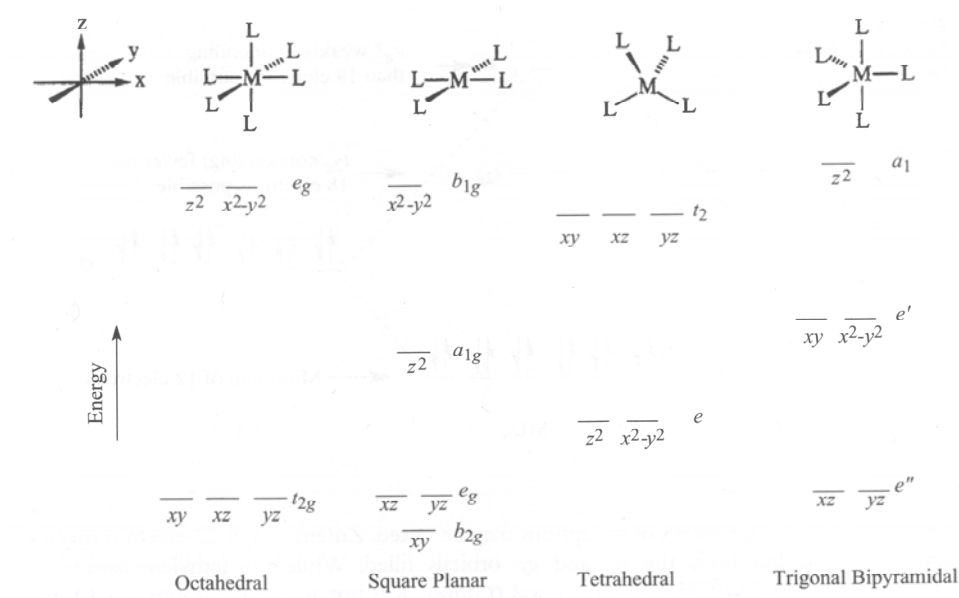
Metalorganiske komplekser

Metalkomplekser defineres som forbindelser hvor et ikke-metal eller et molekyle er koordineret til et metal, specielt har overgangsmetallerne en rig koordinationskemi. Dette skyldes, at de har d-orbitaler af en størrelse og geometri, som kan overlappe med hovedgruppe atomernes s- og p-orbitaler, samt til disse forbindelsers molekylorbitaler.



d-orbitalerne (2)

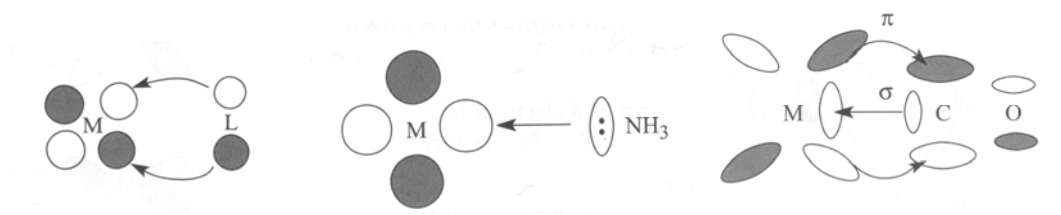
Det viser sig, at overgangsmetallerne ofte danner komplekser, hvor der findes 18 elektroner i yderste skal omkring metallet. Dette kan opfattes som "ædelgas" struktur for metallet, idet metallet netop har 1s, 3p og 5d orbitaler, som ialt netop kan indeholde 18 elektroner. Som oftest danner overgangsmetallerne komplekser med bestemte geometrier: oktaederisk, plankvadratisk, tetraederisk eller bipyrimidal geometri:



Geometrier og energiniveauer for metalkomplekser i følge ligandfeltteorien (3, s 56)

Geometrien bestemmes af antallet og typen af ligander, typen af metal samt dets oxidationstrin. Det ses, at der er en geometri, som koordinerer 6 ligander (okterederisk), en som koordinerer 5 ligander (bipyrimidal) og to som koordinerer 4 ligander (tetraederisk og plankvadratisk). På figuren ses også energiopsplitningen af de 5 d-orbitaler afhængig af geometri. De d-orbitaler, som ligger nærmest liganderne, vil blive destabiliseret mest pga frastødning mellem elektronskyer og får dermed højest energi (3, s 56).

Der findes tre hovedtyper af ligander: pi-donerende ligander, sigma-donerende ligander og ligander som både er sigma-donerende og pi-aksepterende (3, s 48).

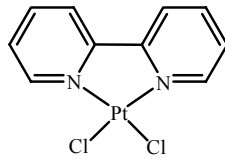


Pi-donerende, sigma-donerende og sigma-donerende-piaksepterende koordinering af ligander til metal (3, s 48-50)

Som typisk pi-donerende er f.eks. chlor, hvor en p-orbital fra chlor koordineres til en metal d-orbital. Typiske sigma-donorligander er ligander, der har et ledigt elektronpar, som koordineres til metallet, for eksempel ammoniak. Sigma-donor - pi-akceptor ligander er typiske ved at have et ledigt elektronpar, som koordineres til metallet, men at liganderne også har et pi-system, som kan virke som akseptor for tilbagedonation af elektroner fra metallet, for eksempel kulmonooxid. Dette vil gøre pi-systemet i liganden svagere, fordi tilbagedonationen sker til en antibindende orbital i pi systemet.

Som nævnt opnår metalkomplekserne ofte 18 elektroner omkring metallet, og det er vigtigt at kunne redegøre for, hvor mange elektroner der nøjagtigt er, for det kan fortælle om, hvilken kemi der kan forventes af komplekset. Om metallet opfattes som neutralt, kan der startes med at tælle alle d- og s-elektroner i yderste skal, hvorefter ligandernes bidrag lægges til. Elektronpardonation betragtes som to elektroner (for eksempel oxygen fra vand), mens en-elektrondonation betragtes som en-elektron (for eksempel methyl, hydrogen, halider). Molekylorbitaldonation kan betragtes som to-elektrondonation, for hver pi binding, der doneres.

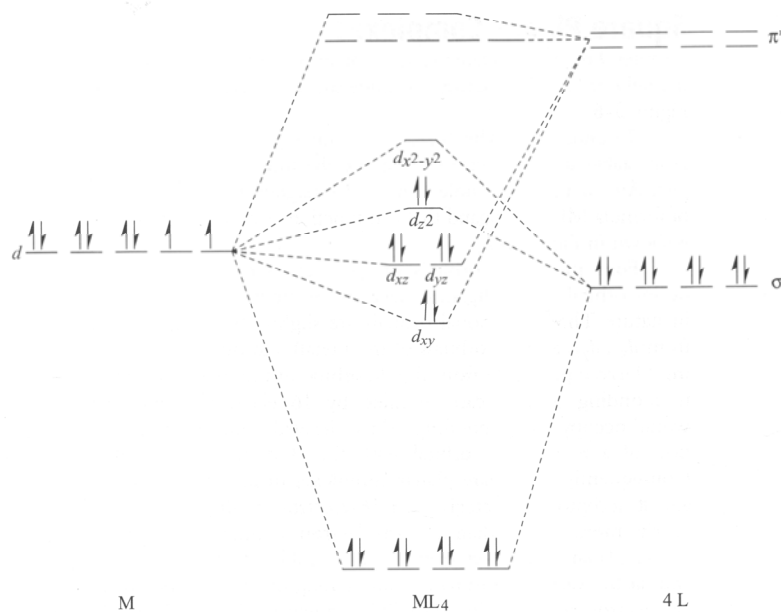
Hvis komplekset ikke er neutralt, kompenseres for ladningen ved at lægge elektroner til for negative ladninger og trække elektroner fra for positive ladninger.



Platin	10 elektroner
2x Nitrogen	4 elektroner
2x Chlor	2 elektroner
Ialt	16 elektroner

Eksempel på elektronoptælling i et kompleks

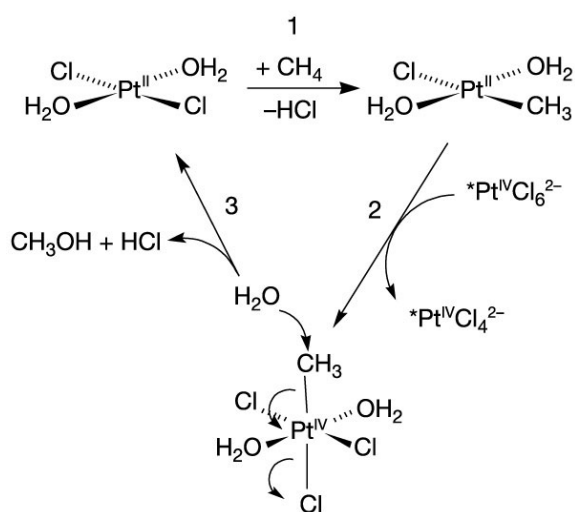
Inden for katalyse har særligt komplekser med plankvadratisk geometri interesse. Dette skyldes at de har to frie koordinationspladser i forhold til den oktaederiske geometri, og at det ofte er 16 elektronsystemer, som derfor har mulighed for at binde ligander med op til 2 elektroner mere, før de har "ædelgasstrukturen". Det er ofte d8-metaller (Pt^{2+} , Ir^+ og så videre) der danner plankvadratiskekomplekser og derfor ses disse metaller ofte i katalytiske systemer, specielt platin, palladium og nikkel.



Elektronidiagram for et plankvadratisk kompleks med 4 sigma-donerende ligander (3, s 58)

Katalytiske systemer

Der er utrolig mange homogene metalkatalysatorer, som benyttes i dag til lige så mange forskellige processer. Katalyseprocessen er groft sagt altid delt op på samme måde: koordination til metallet af reaktanten, omkonfigurering af metalkomplekset, reaktion, adskillelse af produktet og regenerering af udgangskomplekset - katalysatoren. Som et eksempel kan tages kernetrinnet i Shilov systemet (4 og reference der i):

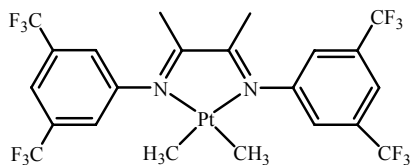


Shilov oxidation af methan (4)

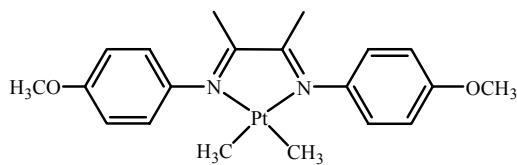
Pt(II) komplekset øverst til venstre koordinerer et methanmolekyle på et af sine frie koordinationssites, en oxidativ addition finder sted, og et oktaederisk kompleks haves, som så fraspalter HCl ved en reductiv elimination; dette sker altsammen i trin 1. Ved trin 2 oxideres metalkomplekset op til Pt(IV) (første del af reaktionen) hvilket gør Pt-C bindingen svagere (elektroner trækkes til metallet, flere ligander skal deles om dem) og det gør det muligt for vand at reagere direkte med methylgruppen (anden del af reaktionen). Tilsidst fraspaltes produktet methanol og HCl , mens katalysator komplekset gendannes. Dette havde været en fin reaktion, hvor der produceres methanol direkte fra vand og methan, en reaktion der absolut ikke går uden katalysator, men desværre bruges en ækvivalent platin for hver katalytisk runde, så den vil ikke være økonomisk forsvarelig.

Den vigtigste grund til at benytte metalkomplekser til katalyse er, at der findes så store muligheder for at fintune deres elektroniske og steriske egenskaber. Det er muligt at bytte elektrondonerende ligander ud med mere elektrontiltrækkende, hvilket påvirker elektrondensiteten på metallet og derved de katalytiske egenskaber. Ligeledes kan

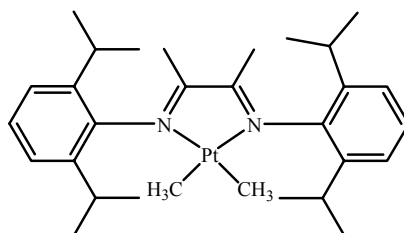
methylgrupperne på en ligand udbyttes med tert-butylgrupper for at give mere sterisk hindring og dermed øget selektivitet og stabilitet.



Elektronfattigt kompleks



Elektronrigt kompleks



Sterisk hindret kompleks

Eksempler på forskelligt tunede komplekser (5)

Metallerne kan også byttes ud. Der er elektronrige metaller (for eksempel platin og palladium) og elektronfattige (for eksempel titan), og de vil have helt forskellige egenskaber og kan også have helt forskellige koordinationsgeometrier. Desværre er overgangsmetallerne generelt ganske dyre, specielt dem der danner de plankvadratiske katalytiske komplekser, derfor er det vigtigt at have en meget effektiv katalysator med høj aktivitet, eller have muligheden for at oparbejde evt. destrueret katalysatormateriale.

Børsmetalpriser (Jan 2006)(6):

Pd: 74 kr/g

Pt: 244 kr/g

Rh: 721 kr/g

Det kan være vanskeligt at fjerne katalysatoren fra reaktionsblandingen efter endt reaktion, specielt hvis der skal være mulighed for at bruge den igen. Der findes dog nogle løsninger på dette problem, f.eks. ved at binde katalysatoren i en polymer eller til karbon.

Referencer

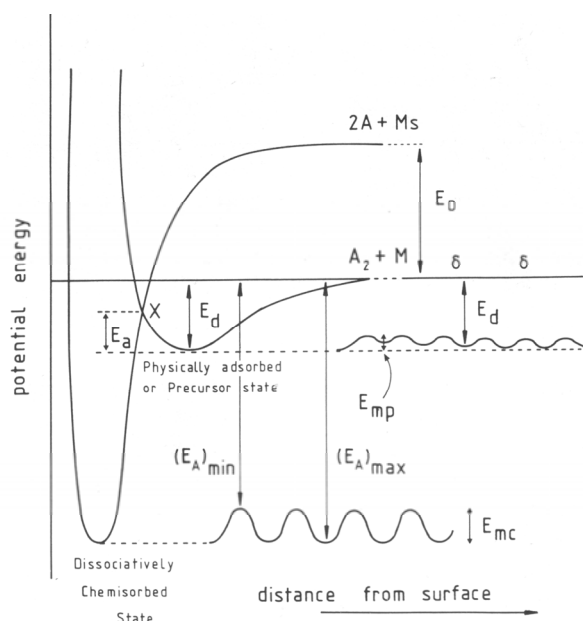
- 1 Perspectives on STRUCTURE AND MECHANISM in Organic Chemistry; Felix A. Carroll, **1998**, ISBN: 0-534-24948-5
- 2 http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio/text_images/CH07/FG07_28.JPG
- 3 Organometallic Chemistry; Gary O. Spessard and Gary L. Miessler, **1997**, ISBN: 0-13-640178-3
- 4 <http://www.nature.com/nature/journal/v417/n6888/full/417507a.html>
- 5 Doc. Scient afhandling: Hydrocarbon C-H Activation at Cationic Pt(II) Diimine Complexes; Lars Johansson, **2000**, UiO
- 6 <http://www.kitco.com/>

KAPITEL 2

Heterogen katalyse – Zeolitter

Bindinger på overflader

Med heterogen katalyse menes katalyse, hvor katalysatoren befinder sig i en anden fase, normalt som fast stof, end reaktanten eller reaktanterne. Fordelen er, at reaktanter og produkter let adskilles fra katalysatoren. For at få en reaktion kræves først, at mindst en af reaktanterne bindes til katalysatorens overflade. Som eksempel kan tages en diatomig gas (H_2) som kemisorberes på en overflade:

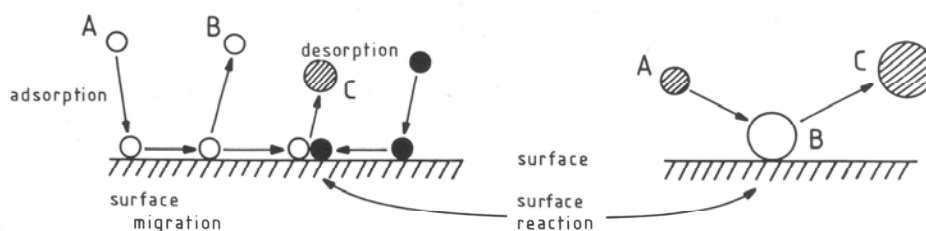


Energidiagram for et 2 atomigt molekyle som nærmer sig en overflade (1, s 67)

Det første der sker, er at hydrogen molekylet rammer overfladen og mister så meget energi, at det bindes svagt til overfladen (fysisorption – ”precursor state”). Herfra har det muligheden for at vandre til en anden plads på overfladen, givet ved aktiveringsenergien E_{mp} på figuren, og det kræver normalt mindre energi end at molekylet fjernes helt fra overfladen, for så at sættes på igen. Det kan også gå gennem overgangstilstanden X, for

så at blive kemisorberet dissosiativt, det vil sige at bindingen mellem hydrogenatomerne brydes, og stærkere bindinger til overfladen dannes. Derved fås hydrogenatomer bundet direkte til overfladen. Herfra kan de ligeledes vandre, nu beskrevet ved aktiveringsenergien E_{mc} . Det bemærkes at transitionstatet X er afhængigt af potentialkurverne for henholdsvis atomigt og molekylbundet hydrogen og overfladen. Som det ses er det krydsningspunktet mellem disse kurver, som bestemmer aktiveringsenergien, og den kan være nul. Som det er vist i diagrammet vil molekylet ofte gå direkte til den kemisorberede tilstand, fordi X ligger under $A_2 + M$ tilstanden (altså ikke aktiveret i forhold til udgangspunktet, men dog stadig aktiveret i forhold til den fysisorberede tilstand).

Nu er hydrogenatomerne klar til reaktion med den anden reaktant. Selve reaktionen kan ske ved at den anden reaktant også adsorberes på overfladen, og at reaktionen så sker i det 2-dimensionelle rum på overfladen, eller ved at den anden reaktant bare nærmer sig overfladen for så at reagere direkte fra gasfase med det nu aktiverede hydrogenatom. Disse to mekanismer er ophav til to forskellige hastighedsudtryk for katalyseprocessen.

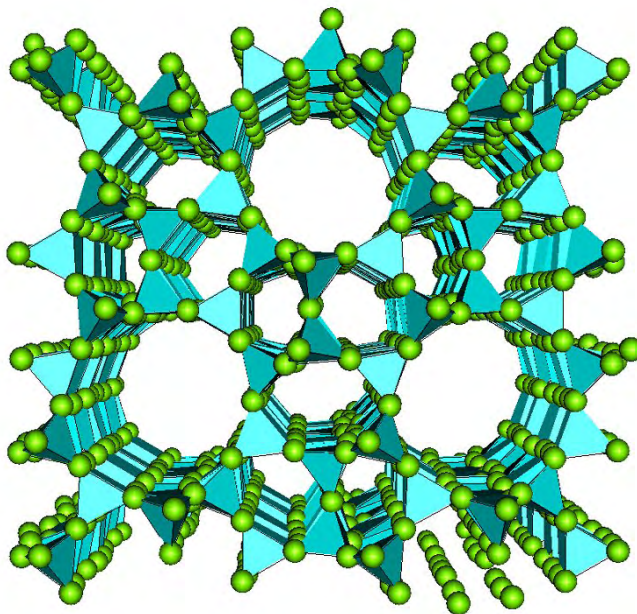


Henholdsvis Langmuir-Hinshelwood og Eley-Rideal mekanismerne for heterogen katalyse (1, s 66)

Det bør nævnes, at ikke alle pladser på overfladen er ens energimæssigt (1, s 68), hvilket jo også ses af diffusionen over overfladen for hydrogenmolekylet og atomet (der er en energibarriere for dette). Det betyder, at overfladen kan betragtes som opbygget af sites med højere eller lavere aktivitet for binding, og denne aktivitet afhænger også af hvor stor en del af overfladen, som er dækket af adsorberede specier.

Zeolit syntese

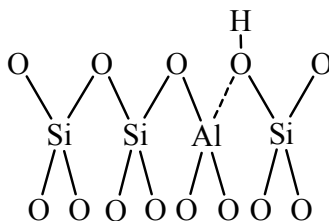
For at få en mest mulig effektiv heterogen katalysator kræves det, at der er et stort antal sites på den faste katalysatorpartikel. Antallet af sites på den udvendige overflade af en partikel er direkte afhængig af radius på partiklen, fordi det er direkte afhængigt af overfladearealet. En stor partikel giver altså et stort overfladeareal, men samtidig findes der en meget stor bulk fase i den, som ikke kan bruges, fordi den ligger under overfladen. Dette problem løses ved at syntetisere partikler med porer i, som derved får en meget stor indre overflade. For at få tilgang til denne indre overflade kræves, at porerne er store nok til at reaktanter og produkter kan diffundere ind og ud af partiklen, ligesom det kan begrænses, hvor store molekyler som kan reageres samt hvor store produkter der kan opnås (molekylsi). Strukturer med disse egenskaber, som er opbygget af tetraederiske bundne SiO_4 enheder evt med andre metaller eller halvledermetaller substitueret ind i netværket, kaldes for zeolitter (2, s 1). I daglig tale bruges navnet dog om alle tredimensionale netværk med porer af en vis størrelse.



Model af en MFI zeolit, strukturen som findes i bla. ZSM-5 og TS-1 (3)

Der findes mange forskellige zeolitstrukturer med porestørrelser helt fra få Ångstrøm og op mod 13 Å (VPI-5, dog en aluminiumphosphat)(2, s 51). Strukturtypen angives med tre store bogstaver, for eksempel -CLO for cloverite. Men ikke kun strukturen er vigtig, også indholdet af andre metaller/halvledermetaller end silicium er essentielt for zeolittens egenskaber. En zeolit kun opbygget af siliciumoxid vil være hydrofob og ikke have

nogen syre-base egenskaber af betydning (2, s 18), men hvis man substituerer aluminiumioner ind i netværket for silicium, så vil man få en netto negativ ladning i dette, fordi aluminium er trivalent og silicium er tetravalent.



Del af en zeolit med Al indbygget, som giver et surt H^+

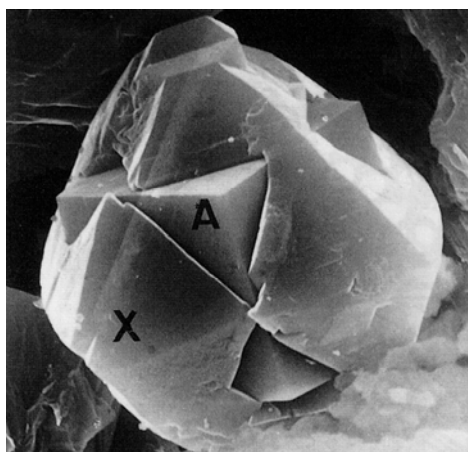
Denne overskudsladning kan kompenseres med en proton, således at man får en hydroxy gruppe i netværket, og dette vil gøre netværket meget surt, omtrent som koncentreret svovlsyre (2, s 633). Den nøjagtige syrestyrke vil afhænge af, hvor stort aluminium indhold der er i netværket, samt hvor nær aluminium atomerne er ved hinanden. Det er også muligt at kompensere ladningen med andre ioner, som f.eks. natriumioner. Netværksladningen dikterer også, at hydrofilisiteten øger, på grund af mulighed for hydrogenbindingsdonation.

Nogle zeolitter kan skaffes ved minedrift, men en stor del må syntetiseres (2, s 3). Dette er ikke en eksakt videnskab, for små justeringer i reaktionsparametrene kan ændre produktet fra en strukturtype til en helt anden. Der vælges en silicium kilde, som kan være f.eks. $Si(OCH_3)_4$ eller almindeligt silica, helst med så få urenheder som muligt, idet disse kan indkorporeres direkte i zeolitten og selv spor af for eksempel aluminium vil ændre egenskaberne af denne radikalt (2, s 181). Ønskes en zeolit indeholdende sure sites, tilsættes en aluminiumforbindelse for eksempel aluminiumhydroxid, og på samme måde har man mulighed for at bygge flere forskellige metaller ind i netværket.

For at få porer i zeolitstrukturen kræves det, at zeolitten udkrystalliserer omkring et såkaldt templat. Dette fordi naturen ikke normalt vil efterlade tomrum midt inde i strukturen. Som templater benyttes f.eks. organiske ammoniumioner eller uorganiske kationer med koordineret vand (2, s 184), og som solvent benyttes ofte vand. Desuden justeres pH med hydroxidioner (pH 10-14) for at lette opløsningen af reaktanterne, og eventuelt kan fluridioner tilsættes for at lette opløsningen af visse metalforbindelser.

Når alle reaktanterne er blandet, haves en såkaldt gel. Den placeres i en reaktor, som tåler højt tryk og opvarmes over en kortere eller længere tidsperiode til reaktionstemperaturen. Ofte bruges vand som solvent, og når reaktoren holdes forseglet kaldes

reaktionsbetingelserne for hydrotermale. Det har vist sig, at opvarmningshastigheden har meget at sige for reaktionen. Dette skyldes sandsynligvis, at reaktanterne opløses mere eller mindre, reagerer til små polymerer og danner lokale områder, hvor koncentrationerne er helt forskellige fra hvad en fuldstændig opløsning af alle reaktanter ville tilsige (2, s 195, s 198). Det er netop denne inhomogenitet, som er med til at gøre zeolitsyntese vanskelig, for det er dele af gelen som har den rigtige sammensætning til netop at kunne starte syntesen af en zeolit. Når man ændrer koncentrationen af de forskellige reaktanter og opvarmningshastigheden, kan gelens sammensætning ændres, men idet gelen selv danner polymerer og har forskellige lokalkoncentrationer, så er opbygningen af reaktionsmediet så kompliceret, at man ikke eksakt kan reproducere samme medie med en ny reaktion. Det viser sig også, at selv en ændring af reaktionsbeholder kan være nok til at ændre produktet betydeligt.

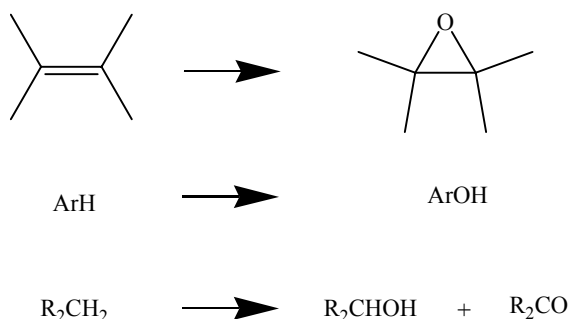


En zeolit A dannet under zeolit X betingelser
og dernæst overvokset af X (2, s 208)

Når gelen har nået reaktionstemperaturen (normalt 90-180 °C men op til 300 °C), holdes denne, i op til flere uger (normalt 1-6 døgn). Selve syntesen af zeolitten opfattes som, at de opløste reaktanter koordineres omkring templatemolekylerne og/eller metalmodionerne og bindes sammen der. Når reaktionen er slut, køles reaktoren ned og zeolitten filtreres fra. På dette stadie er alle porerne fyldt med templatemateriale og vand, og det fjernes ved opvarmning til 400-550 °C under vakuum.

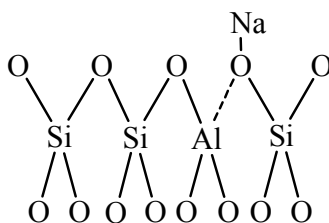
Metalkatalyse

Zeolitter, som kun indeholder silicium og aluminium, fungerer som stærke syrer og det er deres katalytiske virkning (sammenholdt med fysisorptionen/chemisorptionen af reaktanterne på overfladen)(2, s 633). De er stærke nok til at protonisere organiske molekyler. Desværre er ikke alle reaktioner syrekatalyserede. Det er interessant at kunne indbygge andre funktionaliteter i zeolitterne, for eksempel redox egenskaber. Her kan den titanium holdige TS-1 zeolit nævnes. Den katalyserer oxidationer med hydrogenperoxid og er opbygget med titanium substitueret ind i netværket og kan blandt andet syntetiseres direkte fra TiO_2 og SiO_2 (2, s 915).



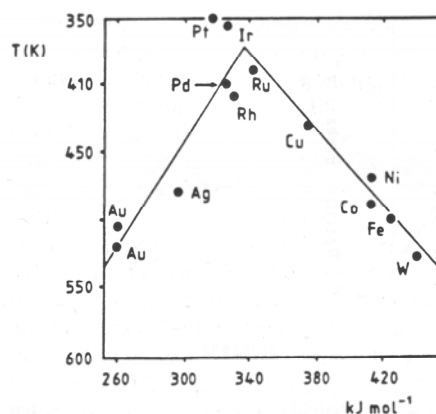
Et par af de reaktioner som katalyseres af MFI strukturen TS-1 (2, s 914)

Som tidligere nævnt kan metaller indbygges ved at tilsætte dem ved syntesen af zeolitten. Der bør skelnes mellem metaller, som sidder i selve zeolittens gitter, altså som en del af selve strukturen og dem der sidder bundet til gitteret. Sidstnævnte sidder koordineret til de "sure sites" hvor protonerne er fjernet. Altså sidder de i forbindelse med en aluminiumion i gitteret. Disse metaller sidder ikke nær så fast som dem der sidder i gitteret og de er mulige ved relativt simple manipulationer at fjerne og regenererer. Dette kaldes ionbytning.



Natrium udskiftet zeolit

Som katalysator metaller bruges ofte platin og palladium. Grunden til det er, at der ønskes et metal, som aktiverer reaktanten ved at bindes til den, men som ikke bindes så fast, at bindingen ikke kan brydes igen. Praktisk undersøges katalysatorvirkningen ved at variere reaktionstemperaturen for flere forskellige metaller, for at opnå en bestemt reaktionshastighed (1, s 29). Det viser sig ofte, at det er netop platin og palladium, som katalyserer ved lavest temperatur. Sammenholdes denne temperatur med metal-reaktant bindingsenergier, fås et vulcano plot:



Vulcanoplot af nedbrydning af myresyre med metal-base bindingsenergier på x-aksen (1, s 30)

Det ses at der er en optimal bindingsenergi omkring 330 kJ/mol, hvor reaktanten er stærkt nok bundet til, at der kan ske en reaktion, men stadig svagt nok bundet til, at produktet kan undslippe katalysatoren.

Referencer

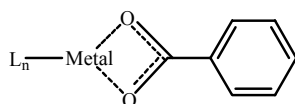
- 1 Heterogeneous catalysis; Thomas and Thomas, **1997**, ISBN: 3-527-29239-x
- 2 Introduction to zeolite science and practice 2. ed; Bekkum, Flanigen, Jacobs and Jansen, **2001**, ISBN: 0-444-82421
- 3 <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/mfi.jpg>

KAPITEL 3

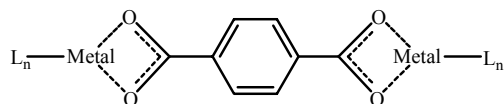
Metalorganiske netværk – MOF

Introduktion

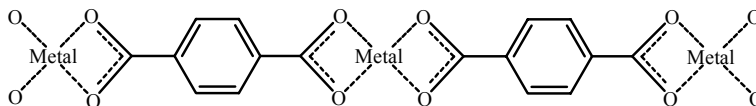
Mange metaller i det periodiske system har en evne til at danne komplekser, det vil sige, binde sig til organiske og uorganiske molekyler og ioner, også kendt som ligander (se kapitel 1). På denne måde kan der syntetiseres forbindelser, som er både organiske og uorganisk på samme tid.



Ovenstående kompleks indeholder det organiske molekyle benzoesyre koordineret til et metalatom. Hvis benzoesyren bliver byttet ud med terephthalsyre, så vil den organiske forbindelse pludselig kunne koordineres til to metalatomer:

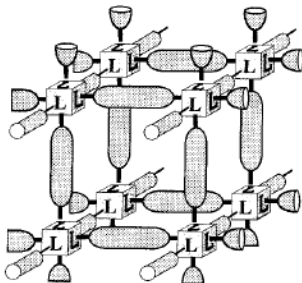


Hvis hvert metalatom kan koordinere to carboxylsyregrupper, så kan en lang 1-dimensional polymer dannes:



Dette er kendt som en koordinations polymer eller, i udtrykkets yderste betydning, et metalorganisk netværk, en MOF (Metal Organic Framework).

Hvis hvert metalatom kan koordinere til flere end 2 carboxylsyregrupper, så kan der opnås 2- og 3-dimensionelle netværk:



3D netværk, hvor L er metallet som binder linkerne sammen (1)

Det fine ved den 3-dimensionelle struktur er, at den har veldefinerede porer ligesom zeolitter. Til forskel fra zeolitter, kan porernes størrelse (i alt fald i teorien) bestemmes direkte af længden på det organiske molekyle, som sidder mellem metalatomerne. Dette molekyle omtales normalt som ”linkeren”, mens det metalatom, som udgør hjørnestenen eller samlingspunktet for strukturen, kaldes ”koordinationsmetallet”.

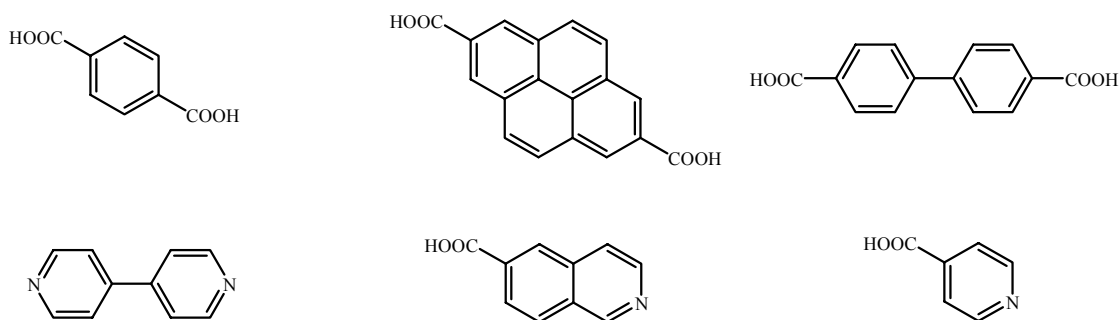
Syntesemetoden for MOFer er normalt meget lig den, der benyttes for zeolitter: linker-molekylerne blandes med et salt af koordinationsmetallet i et solvent. Denne blanding varmes så i en lukket beholder til omkring 100 °C i et antal timer eller dage (se for eksempel reference 2). En anden metode er blot at undlade at opvarme, og bare lade blandingen stå (se for eksempel reference 3). Begge metoder giver MOFer som krystallinske stoffer, som blot skal filtreres fra reaktionsblandingen.

Et problem med MOFer i forhold til zeolitter er frigørelsen af porerne. Når både zeolitter og 3-dimensionelle MOFer dannes, så sker det normalt omkring såkaldte templater (se kapitel 2), som på denne måde ligger i alle åbne rum i det færdige produkt. For zeolitter kan de, ofte organiske templater, fjernes ved opvarmning til 500 °C under vakuum. Den metode kan desværre normalt ikke benyttes for MOFer, fordi de er opbygget af organiske molekyler, som ikke tåler så høje temperaturer uden at dekomponere. I stedet må de behandles ved mere moderate temperaturer med vakuum eller udvaskes med forskellige solventer.

Linkermolekyler og koordinationsmetaller

Det eneste krav der er til linkermolekylet og metallet er, at de skal have mindst to koordinationsites hver. Grunden til det er, at det ikke er muligt at lave en polymer, uden en monomer som kan bindes til andre monomerer i begge ender.

Mulighederne for forskellige linkermolekyler og metaller er næsten uendelige, men der er dog visse trender i det publicerede materiale. Aromatiske carboxylsyrer er meget brugt, sammen med forbindelser med en pyridinring (4, 5, 6). Her er det henholdsvis syregruppen og pyridinnitrogenet, som bruges ved koordinering. Desuden er linkerne ofte stive, sådan at de kan holde MOFen åben, og det opnås som oftest ved at benytte aromatiske systemer. Med disse tre byggesten er det kun fantasien, der sætter grænser for hvilke strukturer, som kan bruges: der kan benyttes carboxylsyregrupper i begge ender af det aromatiske system, pyridiner i begge ender af det aromatiske system, eller en syregruppe og en pyridinring. Størrelsen og formen på det aromatiske system kan varieres næsten fuldstændig frit:



Eksempler på forskellige linkermolekyler med to koordinationsites

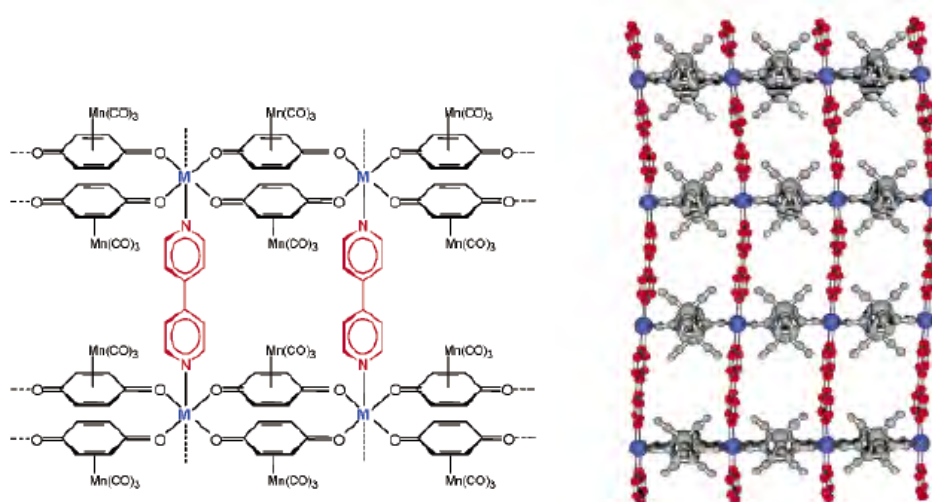
Der findes også andre grupper, som for eksempel hydroxy-grupper og sulfonsyre-grupper, som kan bruges som koordinationsgrupper på linkeren, men de er langt mindre brugt end de tidligere nævnte. Desuden kan det være nødvendigt med modioner i MOFen, for at kompensere for eventuelt overskudsladning i selve netværket.

Det antages, at syntesemekanismen for MOFer er ganske lig den for zeolitter. Det vil sige, at MOFen er et produkt af en koordinations-dekoordinations mekanisme, forstået på den måde at bindingerne mellem linkerne og metalatomerne dannes og brydes mange gange før det termodynamiske mest stabile produkt er blevet dannet: MOFen! Det sætter naturligvis krav til både koordinationsmetal og koordinationsgruppe, for bindingen mellem dem skal være stærk nok til, at produktet bliver stabilt, men svag nok til at den kan brydes under syntesen.

Nogle molekyler er mere egnede som linkere end andre på grund af deres længde. Det viser sig nemlig, at lange linkermolekyler giver større risiko for interpenetrerede netværk, det vil sige netværk, hvor to eller flere MOFer er vokset sammen, sådan at der i porerne på en ren normal MOF er en anden MOF, eventuelt med samme struktur (7).

Valget af metal er ganske frit. Det eneste krav, udover det tidligere nævnte, er, at det skal kunne koordinere så mange linkere, så den type netværk, der ønskes, kan opnås. Det vil sige mindst to for lineære MOFer, mindst 3 for todimensionale netværk og mindst 4 for tredimensionale netværk.

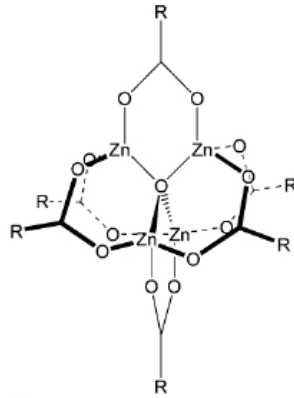
Mange af lanthanoiderne, actinoiderne og undergruppe metallerne har været benyttet i MOF syntese, men der er særlig interesse omkring nogle få. Det drejer sig om zink, kobber, cobalt og nikkel (5, 6). Disse har kendte og velforståede koordinations geometrier og koordinerer godt til enten carboxylsyregrupper eller nitrogener, samtidig med at de er billige.



En bifunktionel 2D MOF, hvor M kan være Ni eller Mn (8)

Der findes også meget mere komplicerede systemer, end de her nævnte. Nogle er opbygget af flere forskellige linkermolekyler, eller flere forskellige metaller. Når der benyttes flere forskellige metaller kaldes MOFer for bifunktionelle, og en sådan kan

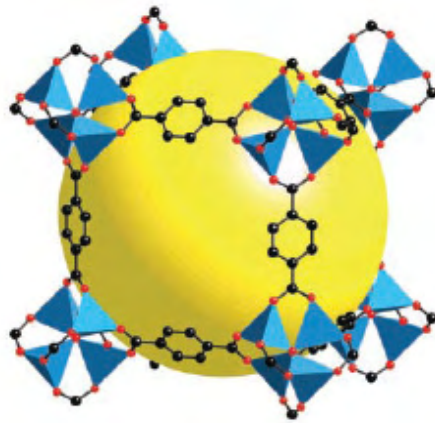
ses i forrige figur. Koordinationsmetallerne kan også udbyttes med metal klustre, som gerne er metalatomer bundet sammen gennem oxygenbroer (for eksempel reference 2).



Zink kluster (9)

Yaghi systemer

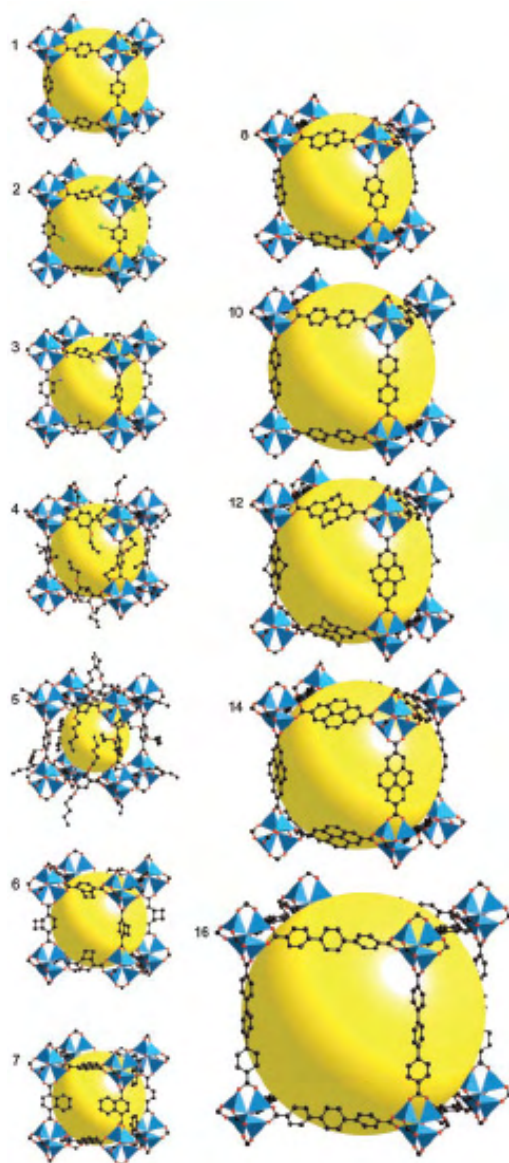
Verdens mest kendte MOF er nok MOF-5, der er lavet med terephthalsyre som linker og et zink-oxygen kluster som hjørnesten:



MOF-5 (10)

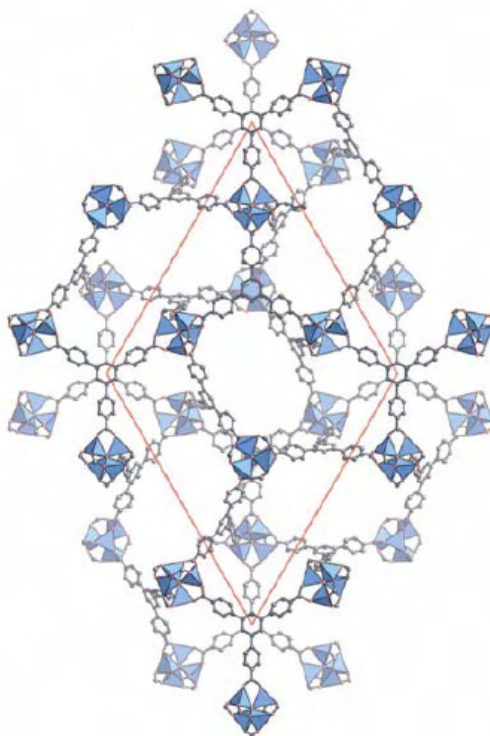
Den er syntetiseret af en gruppe ledet af Omar M. Yaghi, og de har i løbet af de sidste cirka 10 år publiceret næsten 200 artikler om MOFer af denne specielle type. Blandt andet har de 3 artikler i Nature, 5 i Science, 33 i JACS og 8 patenter om MOFer og deres brug.

De fleste af Yaghi MOFerne er opbygget med zink klustre som hjørnesten og aromatiske dicarboxylsyrer som linkere:



En lille del af Yaghis MOFer (2)

Disse MOFer er interessante, fordi de er termisk stabile, og fordi de viser, at det kan lade sig gøre at ændre porestørrelsen i en MOF ved at ændre linker længden. MOFer i figuren har porestørrelser fra cirka 4 Å for MOF-5 til cirka 19 Å for MOFen med den længste linker. Dette giver et ualmindeligt stort indre overfladeareal, som i MOF-5 er 2900 m²/g, hvilket er den næst højeste værdi, der nogensinde er blevet målt (11)(Mesoporøse zeolitter ligger omkring 1000 m²/g, hvilket er meget højt). MOF-5 er kun overgået i overfladeareal af Yaghis egen MOF-177, som har 4500 m²/g (12).



MOF-177 opbygget af zink klustre og 1,3,5-benzentrisyre (12)

Disse høje overfladearealer og dermed store kapaciteter for gasadsorption, giver MOFer et stort potentiale indenfor gas opbevaring og selve strukturtypen et stort potentiale indenfor katalyse.

Referencer

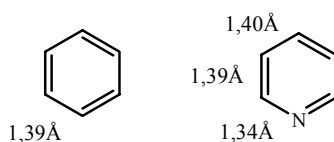
- 1 Gerard Ferey, Chem. Mater., **2001**, 13, 3084
- 2 Yaghi *et al.*, Science, **2002**, 295, 469
- 3 Tetsushi Ohmura *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **2003**, 1387
- 4 Christoph Jaiak, Dalton trans., **2003**, s 2781
- 5 Susumu Kitagawa *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, 43, 2334
- 6 Yaghi *et al.*, Nature, **2003**, 423, 705
- 7 Yaghi *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 4843
- 8 Moonhyun Oh et al., Acc. Chem. Res., **2004**, 37, 1
- 9 Stuart L. James, Chem. Soc. Rev., **2003**, 32, 276
- 10 Yaghi *et al.*, Science, **2003**, 300, 1127
- 11 Yaghi *et al.*, Nature, **1999**, 402, 276
- 12 Yaghi *et al.*, Nature, **2004**, 427, 523

KAPITEL 4

Heterocycliske N holdige ligander og diiminer

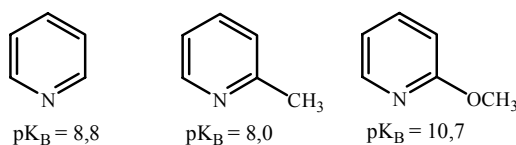
Pyridiner

Pyridin består af en benzenring, hvor et karbonatom er byttet ud med et nitrogenatom. Dette ændrer radikalt kemien for hele systemet. I benzen er alle karbonatomer og alle bindinger nøjagtig ens, men når der indskydes et nitrogen, som er mere elektronegativt end karbon, ændrer det sig:



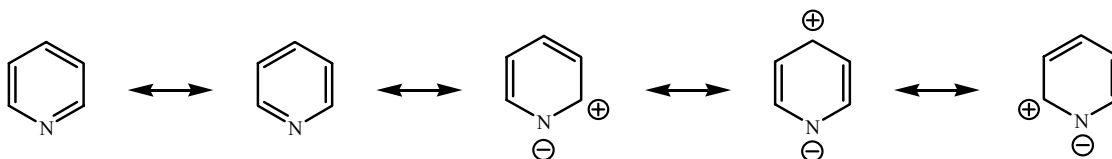
Benzen og pyridine med bindingslængder (1, s 2+3)

Pyridin har et ledigt elektronpar i form af en sp^2 orbital liggende i ringes plan, i stedet for et bundet hydrogen, som alle karbonerne har. Dette elektronpar kan, uden at det aromatiske system ødelægges, virke som base og giver pyridin en pK_B på 8,8, som er betydeligt over, hvad der normalt observeres for alifatiske aminer (pK_B 3-5). Substituerede pyridiners basestyrke (og metal koordineringsevne) kan dog variere meget som følge af substituenternes evne til at donere og tiltrække elektroner, samt deres resonansegenskaber.



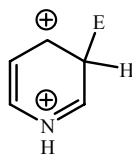
Pyridins eget nitrogen virker selv både induktivt og med resonanseffekt på resten af ringen, for det trækker elektroner til sig fra hele ringen, samtidig med at det kan

resonansstabilisere en partiel positiv ladning i 2, 4 og 6 position i ringen.



Den samlede effekt bliver, at pyridinringen bliver elektronfattig og minder mere om nitrobenzen i sin kemi end benzen selv. Det betyder, at ikke alle elektrofile substitutionsreaktioner kan finde sted, men at der til gengæld er mulighed for nukleofile substitutionsreaktioner.

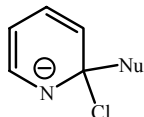
Elektrofile substitutionsreaktioner sker normalt i 3 og 5 stilling, for det er de eneste positioner uden resonans stabiliseret positiv ladning. Dette er analogt med nitrobenzen (nitro er meta dirigerende). En anden grund til at elektrofile substitutions reaktioner virker dårligt på pyridinringe uden donerende substituent er, at elektrofilen kan bindes direkte til det ledige elektronpar på nitrogenet i ringen og dermed give ringen en positiv ladning. Dette medfører at overgangstilstanden i substitutionsreaktionen har to positive ladninger i ringen, hvilket er meget ugunstigt.



Overgangstilstand for en elektrofil substitution i surt miljø

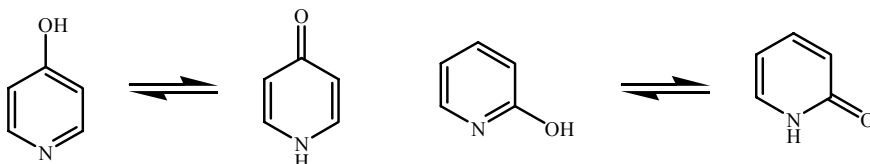
Nukleofile substitutioner går normalt let på pyridiner. Den bedste måde at udføre dem på, er ved at have en udgående gruppe, som for eksempel halogen, der kan forlade ringen med en negativ ladning. Halogenet vil også trække elektroner til sig, og denne induktive effekt vil aktivere det karbon, hvorpå halogenet sidder, yderligere for nukleofilsubstitution. Hvis der ikke findes en god udgående gruppe, må aromatisiteten i ringen gendannes ved oxidation efter endt addition.

De bedste positioner for nukleofilsubstitution er 2, 4 og 6, hvor der i forvejen er elektronfattigt.

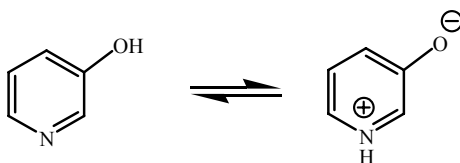


Overgangstilstand for en nukleofilsubstitution

Hydroxygrupper bundet direkte til et karbon i pyridinringen er ganske sure (pK_A 0.8, 5.2, og 3.3 for α , β og γ hydroxypyridin). Det er dog ikke rigtigt at opfatte α og γ isomererne som hydroxypyridiner, for de befinder sig normalt i sine oxo-former, og kaldes derfor for pyridoner.



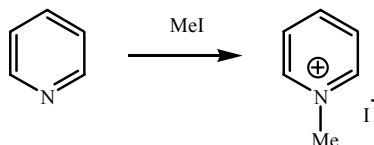
Det er kun i meget fortyndede upolære opløsningsmidler og i gasfase, at disse to kan opfattes som hydroxypyridiner. β -hydroxypyridin har ingen mulighed for at omdannes til en stabil oxo-form og findes derfor kun på hydroxy form i ligevægt med sin zwitterion.



3-hydroxypyridin og dens zwitterionform.

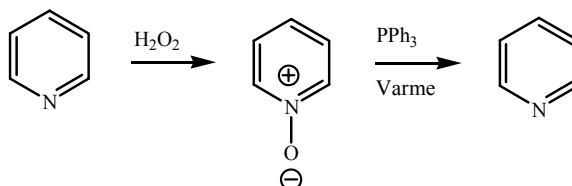
Ved at substituere nitrogen, således at det får en positiv ladning kan der opnås ganske anderledes egenskaber af det aromatiske system. For eksempel kan pyridin reagere med syre, hvilket giver en pyridiniumion med hydrogen bundet direkte til nitrogen. Det er dog begrænset, hvad denne forbindelse kan bruges til, for hvis der tilsættes en stærkere base end pyridin, brydes bindingen til hydrogen igen.

Mere interessant er det at binde nitrogenet direkte til et karbon, for eksempel methyl (1, s 74).

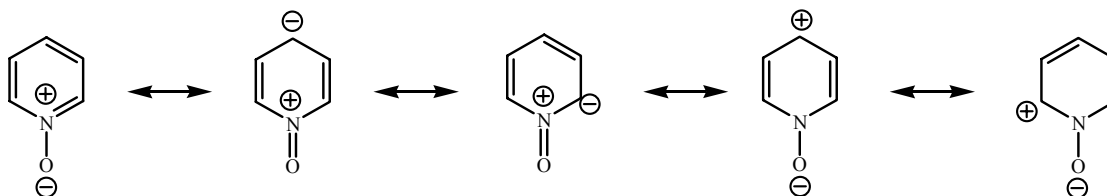


Den derved dannede ion har øget reaktivitet ved nukleofilsubstitution i forhold til pyridin, fordi der nu er en permanent positiv ladning i ringen med resonansformer med positiv ladning i 2, 4 og 6 position.

For at aktivere pyridinringen for nukleofile angreb kan nitrogen oxideres til et N-oxid.



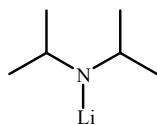
Det meget specielle ved N-oxider er, at de er aktiveret både for elektrofile og nukleofile angreb i 2, 4 og 6 position.



Nogle resonansstrukturer for pyridine N-oxid

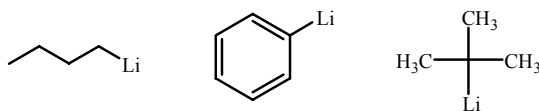
En god måde at indføre mange forskellige substituer i pyridin ringen, er lithieringer og metalkoblinger. Førstnævnte kan gøres ved at udskifte enten et hydrogen eller et halogenatom med lithium. Hydrogen kan fjernes ved en syre-base reaktion, hvor lithium reagenset kun virker som en meget stærk base og fjerner H^+ fra pyridin og lithium koordineres.

Som lithium base bruges normalt LDA eller lignende derivater:



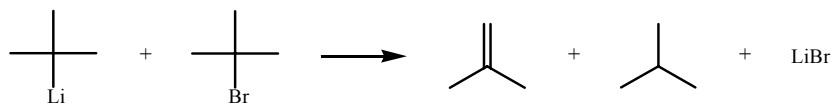
LDA, lithium diisopropylamid

Disse rene baser kan ikke udskifte halogen, og biproduktet vil være aminer. For at foretage en halogen-lithium udskiftning bruges normalt pyridin med brom eller iod som udgåendegruppe og alkyl- eller phenyllithium reagenser som lithiumkilde.



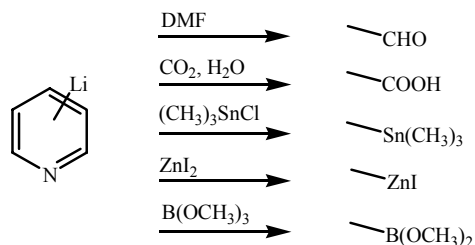
Butyl lithium, phenyl lithium og *t*-butyl lithium

Biproduktet bliver et alkylhalid, undtagen for *t*-butyllithium, hvis der bruges en ekstra ekvivalent lithiumreagens (1, s 29):

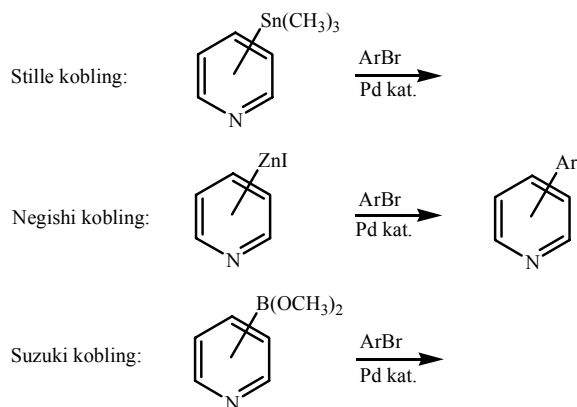


Der kan opstå et problem, for alkylolithiumreagenserne er også meget stærke baser og kan dermed også reagere ved en syre-base reaktion og fjerne et hydrogen i stedet for/i tillæg til halogenet. Der findes dog selektivitet: Lave temperaturer favoriserer normalt halogen-lithium udskiftning, så reaktionerne udføres ved -78°C eller lavere. Som solventer benyttes ether, tetrahydrofuran og nogle gange pentan. Andre problemer, som kan nævnes, er, at alkyl- og phenyllithiumreagenser kan addere 1,2 til pyridinringen, og at halogen og oxygenholdige grupper besidder en ortho dirigerende effekt, som kan give helt andre produkter end de forventede. Desuden vil 2, 4 og 6 positionerede alkylgrupper være sure, og derfor vil lithieringen finde sted her, og ikke i ringen, om en sådan er til stede.

Organolithium forbindelser er normalt stærkt vand- og luftfølsomme, og lithierede pyridiner i sig selv er ikke så interessante, men lithium kan let udskiftes med andre grupper eller metaller:



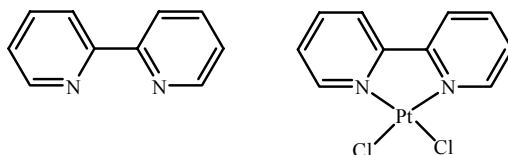
Metalsubstitutionerne er vigtige, fordi de kan indgå i de kendte koblingsreaktioner med palladium:



De her nævnte reaktioner kan også bruges på pyridinringen i bipyridiner, quinoliner og phenantholiner, men hvor pyridinringen er sammensat med en benzenring, vil der være lidt andre resonansstrukturer og dermed regioselektivitet samt mulighed for reaktion direkte i benzenringen.

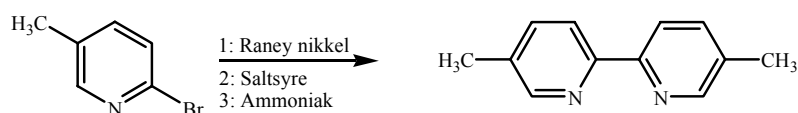
2,2'-bipyridiner

Bipyridiner består af to pyridinringe, som er bundet sammen. 2,2'-isomerer er specielt velegnet til koordinationskemi, fordi nitrogenerne fra de to pyridinringe sidder nøjagtig sådan, at de begge kan koordinere til samme metal:



2,2'-bipyridin og dens metalkomplex

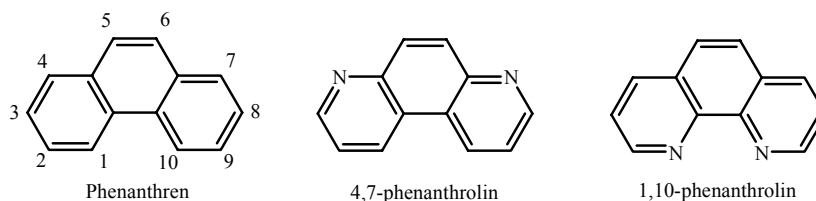
2,2'-bipyridin har stort set samme kemi som pyridin og kan købes med en del forskellige substituer på eller laves ved at koble to pyridin ringe sammen ved metalkobling.



Syntese af 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin (2)

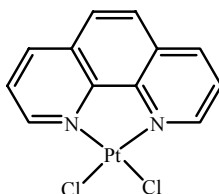
1,10-phenanthroliner

Phenanthrolin har et karbonskelet som phenanthren:



Særlig interessant er 1,10-phenanthrolin (phen), for her sidder nitrogenerne netop sådan

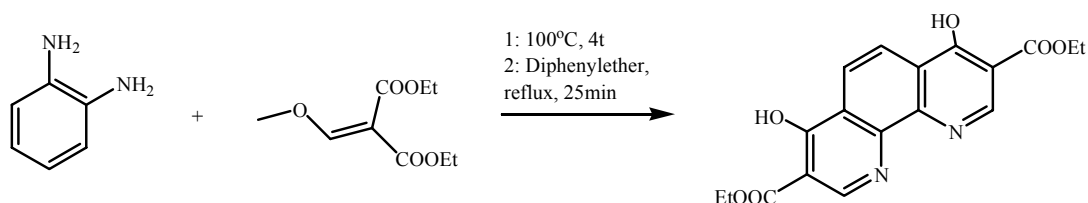
at begge kan koordineres til samme metalatom, i lighed med 2,2'-bipyridin:



1,10-phenanthrolins kemi er noget forskelligt fra pyridins, på grund af den midterste aromatiske ring. Den er elektronrig og opfører sig som benzen. Altså vil elektrofile angreb normalt ske på 5 og 6 position, med mindre de to pyridinringe er aktiveret på en eller anden måde.

Det er muligt at købe nogle få substituerede 1,10-phenathroliner, men udvalget er ganske begrænset.

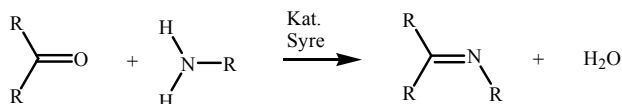
Synteser fra benzen derivater, hvor enten en eller to pyridin ringe dannes under reaktionen er også mulige. Dette er klassiske kondensationsreaktioner, hvorunder et rigt udvalg af substituenten kan indføres.



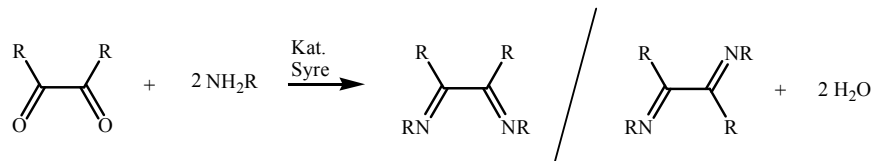
Skraup-lignende syntese af et phen derivat (1, s 134 og reference 3)

Diiminer

Iminer er oxo-forbindelser, hvor oxygen er udskiftet med et dobbeltbundet nitrogen. De syntetiseres som oftest direkte fra oxo-forbindelsen ved hjælp af en amin:

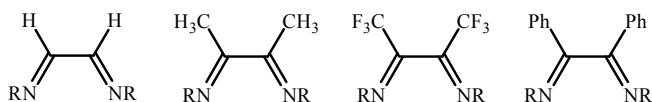


Ved at starte imin syntesen fra en forbindelse med to oxo grupper ved siden af hinanden fås en diimin, som er velegnet til bidentant koordination til metal:



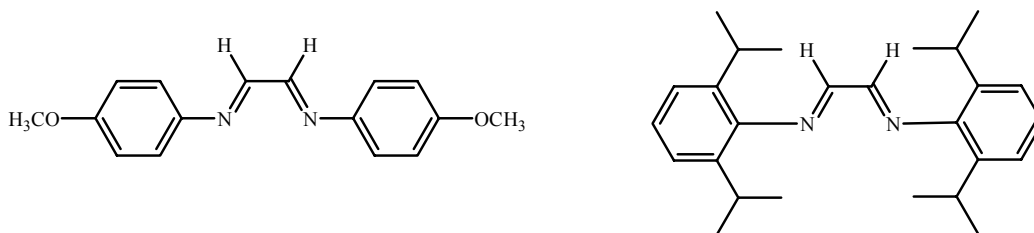
Iminer og diiminer er ofte noget følsomme over for vand og syre, ved at syntese reaktionen reverseres.

Der findes flere forskellige måder at tune diiminer på i forhold til deres egenskaber som bidentante ligander. En måde er hvilken dioxo forbindelse der startes med, og dermed hvilke substituentur som vil være i "broen" på slutproduktet.



Forskellige grupper i "broen" på diiminer

For at få flest mulige stabile diiminer er det ønskeligt med en stabiliserende gruppe på den amin, der startes med. Her er aromatiske aminer i form af anilin derivater meget brugt. Det giver også endnu en mulighed for at tune både steriske og elektroniske egenskaber, alt efter hvilke substituentur som sidder på den aromatiske ring.



Diiminer med helt forskellige steriske og elektroniske egenskaber

Referencer

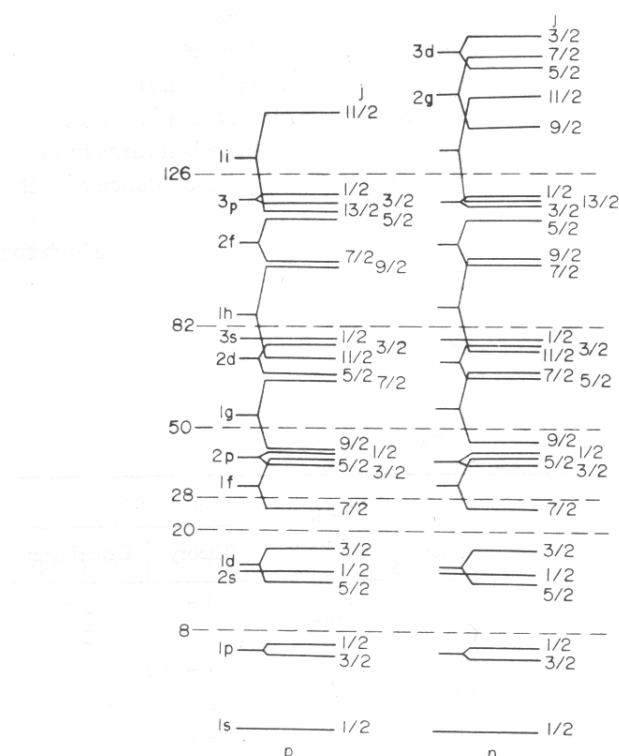
- 4 Heterocyclic Chemistry 4. ed, J. A. Joule and K. Mills, **2000**, ISBN: 0-632-05453-0
- 5 Fokke Venema *et al.*, Chem. Eur. J. **1998**, 4, 11, 2237
- 6 H. R. Snyder *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 1320

KAPITEL 5

Karakterisering

Kernemagnetisk resonans spektroskopi – NMR

Det er kendt, at atomkernen er opbygget af protoner og neutroner, og at disse giver ophav til størstedelen af atomernes masse. Hver af disse partikler besidder specielle egenskaber, deriblandt et spin, som kan opfattes som at partiklerne snurrer om sin egen akse. Spinnene er af samme størrelse for de to partikler og lig $\frac{1}{2}$. Summen af spinnene fra alle neutroner og protoner i kernen giver kernens total spin, som derfor kan variere med halvtals værdier: $\frac{1}{2}$, 1, $1\frac{1}{2}$, osv. Disse total spin kan bestemmes, meget på samme måde som man bestemmer elektronspin for atomer, men dog noget mere kompliceret, pga de stærkere kernekræfter, og at der er to forskellige partikler i kernen, som hver har deres eget spin-orbitalsystem/energidiagram (1, s 121).



Proton og neutron spin-orbital energidiagram (1, s 121)

I spin-orbital diagrammet parrer neutroner altid spin og protoner altid spin om muligt. Kerner med et lige antal neutroner og et lige antal protoner ikke har noget spin ud ad til (2, s 96).

I kernemagnetisk resonans spektroskopi ser man på forskellen i energi mellem en kerne som spinner med et ydre magnetisk felt og en kerne som spinner mod. Idet en spinnende ladning danner et ydre magnetfelt fås altså små magnetiske dipoler, som kan være orienteret med eller mod det ydre felt. Det er klart, at en kerne, som ligger med det ydre felt, vil have lavere energi end den, som ligger mod (en magnet i et ydre magnetfelt vil orientere sig med dette = lavest energi).

Den energiforskel, der er på disse to niveauer, er afhængig af det ydre magnetfelt (det vil være lettere at vende en magnet i et ydre magnetfelt som er svagt end i et som er stærkt) og afhængigheden kaldes det magnetogyriske forhold γ og det er en kernekonstant.

$$\Delta E = h(\gamma B_0) = h\nu$$

Vi kan altså skrive absorptionsfrekvensen tilhørende energiforskellen som funktion af det magnetogyriske forhold og den ydre feltstyrke:

$$\nu = \frac{1}{2}(\gamma/\pi)B_0$$

For hydrogenkerner fås en absorptionsfrekvens på cirka 200 MHz for et 4,7 Tesla felt, mens carbon-13 giver cirka 50 MHz for samme felt.

Desværre er energiforskellen så lille, at der på grund af termisk energi er kerner både i den eksiterede og grundtilstanden, men dog flere i grundtilstanden end i den eksiterede. Denne forskel kan beregnes ved en Boltzmann fordeling og da denne fordelingsfunktion er afhængigt af energiforskellen mellem de to tilstande, så er forholdet mellem mængden af kerner i hver tilstand ikke konstant med hensyn til det ydre magnetiske felt.

$$N_{\text{høj}}/N_{\text{lav}} = \exp(-\Delta E/kT)$$

Det er denne forskel i populationerne man måler på i NMR spektroskopi, altså absorptionsenergien for en kerne der går fra lavenergitilstanden til højenergitilstanden. Om alle ens kerner i en kemisk forbindelse havde samme absorptionsfrekvens, ville det ikke være så interessant, men der er en meget lille energiforskel (størrelsesordenen Hz) mellem forskelligt bundne kerner p.g.a. deres elektroniske omgivelser, det vil sige

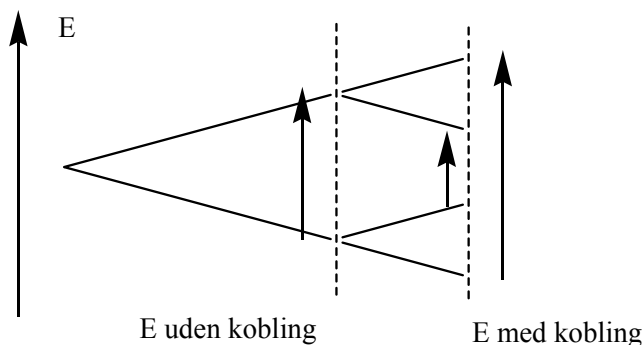
elektronerne omkring selve kernen og elektronerne omkring nabokernerne. Denne effekt er kendt som shielding, og den gør, at vi ved at tage et absorptionsspektrum kan bestemme, hvor mange elektronisk forskellige kerner der er, og til dels hvordan de sidder bundet i en given forbindelse. Det kan naturligvis gøres ved at sweeppe over hele frekvensbåndet omkring absorptionsfrekvensen for den frie kerne, men dette er tidskrævende og besværligt, så derfor sender man alle frekvenser ind på en gang og måler, hvad der kommer ud bagefter. Dette bliver en bølge sammensat af mange frekvenser, og med en simpel fouriertransformation får man sit spektrum efter bare en sådan ”puls”. Normalt tages flere pulser for at få bedre spektrer.

Når absorptionsspektrerne udskrives, kunne det gøres som intensitet som funktion af frekvens, men dette vil give problemer ved sammenligning af spektrer mellem spektrometerer med forskellig frekvens (og dermed forskellig energiforskel mellem energiniveauerne), så derfor findes en standardskala. Den er lavet ved at definere tetramethylsilan – TMS til at absorbere netop ved instrumentets ”hovedfrekvens” (200 MHz for 4,7 T felt) og angive alle andre absorptioner i forhold til denne forbindelse. Skalaen kaldes kemisk shift (δ) med enheden ppm, som er defineret som:

$$\delta = \frac{\text{Shift i Hz}}{\text{Spektrometer frekvens i MHz}}$$

Som tidligere nævnt bestemmes absorptionsfrekvensen (og derved shiftværdien) af elektronerne som er omkring en given kerne, men kernen kan også føle kernerne omkring sig, igen fordi en kerne laver et magnetfelt omkring sig, som kan være rettet med eller mod feltet og med eller mod magnetfeltet fra kernen ved siden af.

Dette giver ophav til splitting af toppene i spektret:



Pilene viser overgangene. Diagrammet er stærkt forteget, for de to overgange som kommer som følge af en nabokerne skal være næsten ens i energi

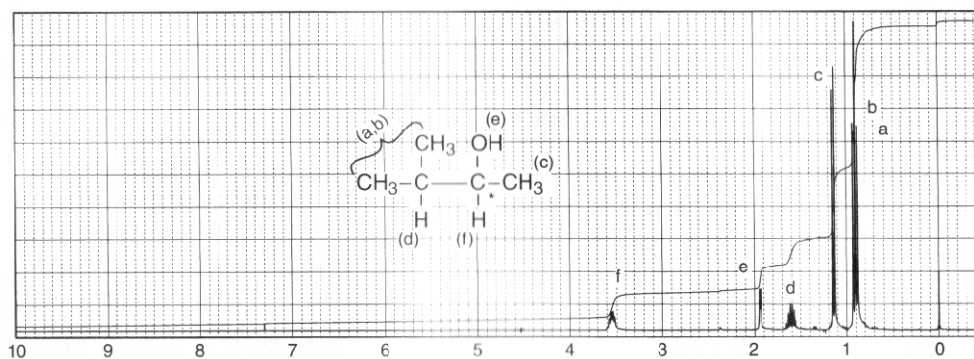
Man kan overbevise sig selv om, at antallet af toppe fra en givet given kerne med n ens naboer er givet ved:

$$\text{Antal signaler} = n+1$$

Hvis der er naboer, som ikke er ens, bliver det noget mere kompliceret, for da vil toppene splitte igen efter n+1 princippet.

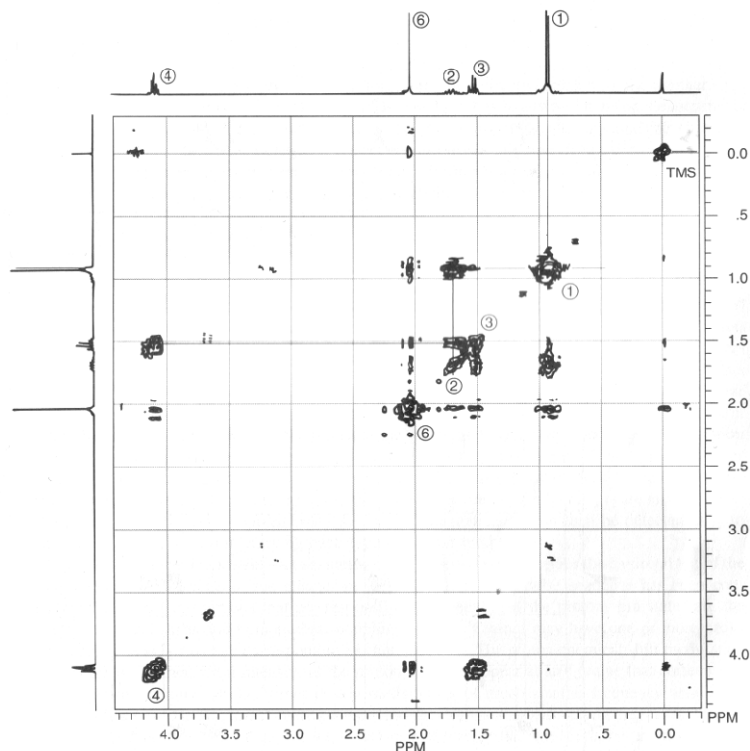
En sidste ting man kan få ud af et normalt 1-dimensionelt NMR spektrum, er forholdet mellem antallet af ens atomkerner med forskelligt shift. Dette kommer sig af, at resonans intensiteten er direkte proportionalt med antallet af kerner, der absorberer (og andre faktorer!) og man måler forholdet mellem arealerne under signalerne for at finde forholdet mellem antal kerner.

Rent praktisk opløser man sit stof i et deutereret solvent, oftest kloroform, tilsætter opløsningen til et specielt glasrør, som sænkes ned midt i spektrometeret.



^1H NMR spektrum af (S)-(+)-3-methyl-2-butanol (2, s 236)

Der findes og benyttes mange avancerede NMR teknikker, som 2 og 3 dimensionale og NOE spektrere og tilsammen giver de et meget stærkt værktøj for den organiske kemiker.



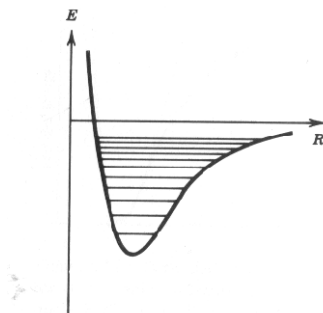
Et såkaldt cosy spektrum af isopentyl acetat, hvor man kan se hvilke H'er som kobler med hvad; altså hvilke H'er som sidder ved siden af hinanden (2 s 423).

Der kan læses mere om NMR i reference 1 (kernefysisk behandling), 2 og 3 (fysisk behandling).

Infrarød spektroskopi - IR

Organiske molekyler kan absorbere energi fra den infrarøde del af det elektromagnetiske spectrum. Specielt benyttes området med bølgelængder fra 2,5 mikrometer til 15 mikrometer til infrarød vibrationsspektroskopi. Selve absorptionen sker ved, at en given stræknings- eller bøjningssvingning i molekylet optager energien fra det indkommende

lys, sådan at denne svingning forstærkes. Rent energimæssigt sker der det, at svingningen bliver anslået og kommer op på et kvantiseret højere energiniveau.



Energi diagram for et 2 atomigt molekyle (3, s 462)

Desværre er det ikke sådan, at alle bindinger absorberer infrarødt lys, selvom deres egensvingning egentlig skulle tilsi dette. Det skyldes at (af kvantemekaniske grunde) kun bindinger, der har et permanent dipolmoment, kan absorbere. Det vil sige symmetriske bindinger ikke kan, for eksempel vil dihydrogenmolekylet ikke være IR aktivt.

Absorptionsfrekvensen for en given binding er givet af bindingsstyrken (det vil sige enkelt, dobbelt- eller tripelbinding) og de atomer, den binder sammen og ud fra dette kan man altså mere eller mindre let vurdere, om en given gruppe findes i et molekyle. Det simpleste eksempel er to forskellige atomer, som er bundet sammen. Disse to vil vibrere mod og fra hinanden over en given ligevægtsafstand.

Dette kan opfattes som to kugler, der er forbundet med en fjeder, og det kan derfor beskrives ved hjælp af Hooks lov for vibrerende fjedre:

$$\nu = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

Her er K fjederkonstanten, som beskriver bindingsstyrken (enkelt dobbel...) og μ den reducerede masse. Frekvensen kan aflæses i reciprok centimeter, som er den enhed man normalt bruger i IR spektroskopi. Denne formel giver brugbare resultater for små

molekyler uden for meget resonans, men bør ikke bruges til at beregne absolutte værdier, for Hooks lov er en ganske grov approksimation.

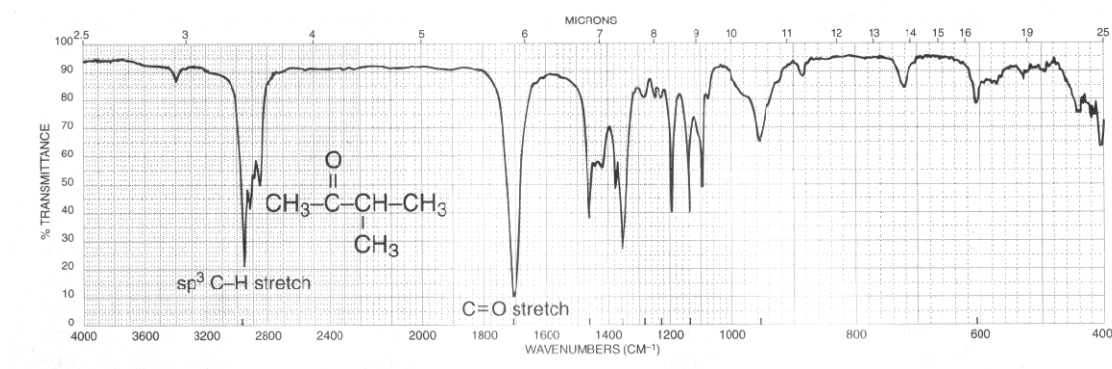
Reciprok centimeter benyttes som skala (kaldet bølgetal ν i IR), for den går da fra ca 400 til ca 4000, og den er direkte proportional med energi idet:

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = hc\nu, \text{ da } \nu = \frac{1}{\lambda}$$

For at optage et spektrum må molekylet bringes ind i lyset, som det skal absorbere. Der findes lidt forskellige teknikker afhængigt af, om forbindelsen er et fast stof eller en væske. Væsker placeres som en dråbe mellem to natriumchlorid eller kaliumbromid plader og denne samlede celle sættes ind i strålen. Grunden til at saltplader benyttes, er at de ikke absorberer i det frekvensområde, som ønskes scannet, men det bør huskes, at disse ikke kan vaskes med vand. For faste stoffer haves flere muligheder. Det mest normale er at placere forbindelsen i en morter, pulverniser det og tilsætte tør kaliumbromid. Denne blanding presses så til en fast pille, som placeres i lysstrålen. En anden metode er at blande det faste stof i en tyk olie eller i karbontetrachlorid, for så at optage spektret som med en væske. Sidstnævnte metode giver lidt problemer, fordi olie og karbontetrachlorid absorberer i IR og et reference spektrum med solventet bør derfor også optages.

Det kunne vælges at indstille spektrometeret på en frekvens, måle absorptionen og så ændre frekvensen. Dette gøres dog kun på gamle instrumenter. Nu sendes et frekvensbånd ind fra 4000 til 400 reciprokcentimeter på en gang, resultatet fouriertransformeres, og på denne måde fås hele spektrummet ved en måling.

Hvis der er ønske om en bedre opløsning kan der, som med NMR, optages flere spektraler og lægge dem sammen.



Typisk IR spektrum. Dette er 3-methyl-2-butanon mellem KBr plader (2, s 26)

Der kan læses mere om IR i reference 2 og 3.

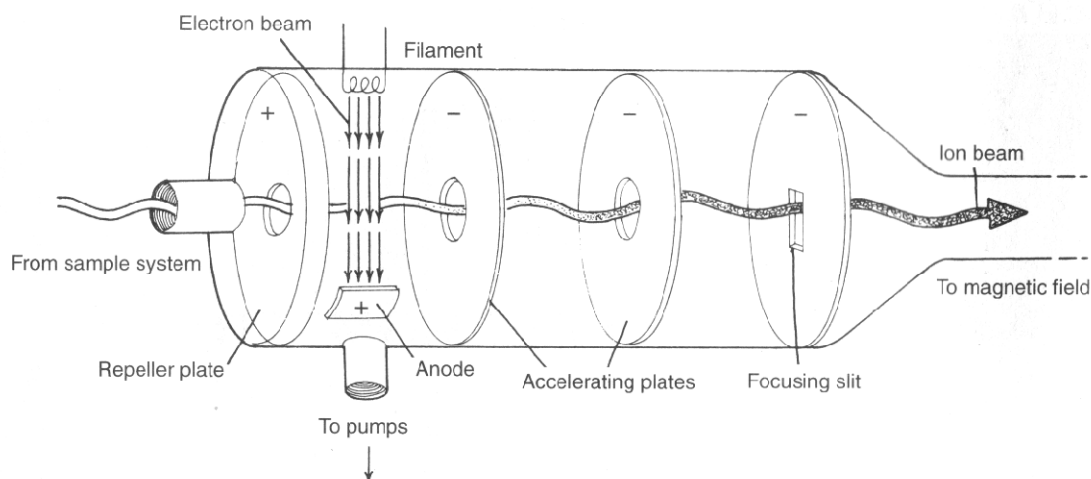
Massespektrometri – MS

En vigtig ting for en kemiker er at vide, hvilken molmasse et givent syntetiseret stof har. Til at bestemme dette bruges MS.

Det er umuligt at veje enkelte molekyler, så der må findes en anden måde at gøre det på. Heldigvis vil ioner afbøjes i et magnetisk felt, efter hvilken masse de har, så hvis en elektron fjernes fra molekylet, kan molekylmassen fås ud fra den magnetiske afbøjning. Dette fordi en elektron har uendelig lille masse i forhold til hele molekylet.

Rent praktisk gøres det ved, at stoffet lukkes inde i en vakuumbeholder, og fordampes delvist. Det kan blandt andet gøres ved opvarmning eller partikelbeskydning.

De enkelte molekyler ioniseres så med en elektronstråle, hvor elektronerne fra strålen skubber et eller flere elektroner ud af molekylet, og danner en positiv ion.

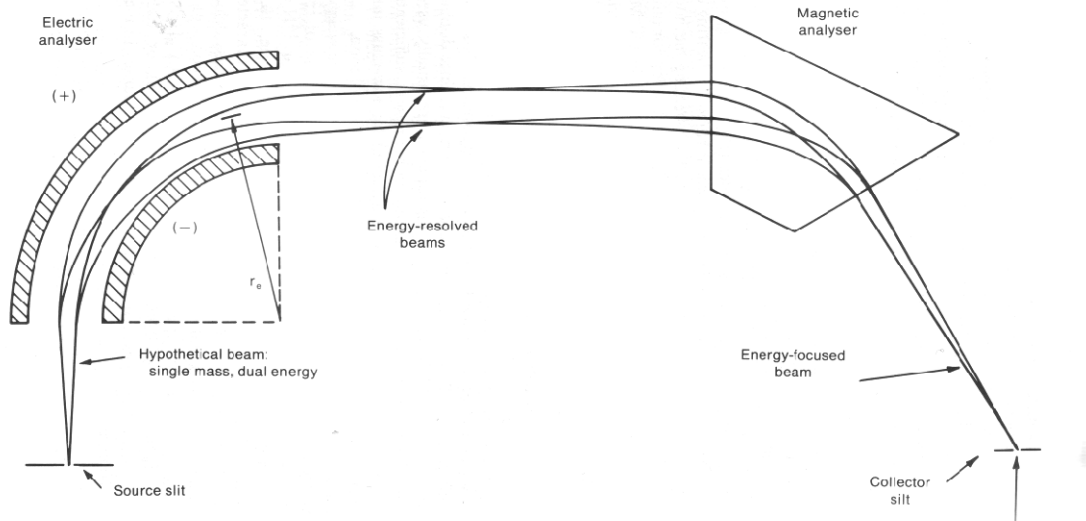


Ionkilde i MS (2, s 304)

Eventuelt kan molekylet fragmenteres, det vil sige gå i flere mindre dele. Det kommer helt an på elektronstrålens energi. Man opererer normalt med en stråle på 70 eV, for det er først ved så høje ioniseringsenergier, at man får reproducerbare spektrere. Idet ioniseringsenergien for et organisk molekyle ligger fra 8 -15 eV er der stor mulighed for, at molekylet tilføres mere energi, end det der skal til kun for at ionisere det (2, s 304). Denne ekstra energi kan bryde bindinger og dermed ødelægge molekylet. Det kan umiddelbart virke som et stort problem, men de fragmenter, som fremkommer af denne nedbrydning er karakteristiske for netop det molekyle og kan derfor hjælpe med til strukturbestemmelsen.

Når først molekylet er omgjort til en ion, accelereres det i et elektrisk felt, gerne flere kilovolt, hvorefter det ledes ind i selve masseanalysator delen. Der findes forskellige

analysatorsystemer, men den klassiske er opbygget af først et elektrisk felt og dernæst et magnetisk felt.



Klassisk EB MS instrument, men en singel detektor (4, s 108)

I det elektriske felt bliver ionerne fokuseret og selekteret efter accelerationsspændingen. Afbøjningen kan skrives ved (5, s 10)

$$r = 2V/E$$

Hvor V er accelerationsspændingen, r er radius i cirkelbevægelsen ionen beskriver og E er den elektriske feltstyrke. Formlen kommer direkte af loven for bevægelse af ladede partikler i elektriske felter.

Grunden til at bruge dette felt, er at ionerne kan have haft lidt forskellig kinetisk energi inden de blev accelereret (eventuelt som følge af fragmentering) og at udnyttelsen af det elektriske og det magnetiske felt sammen giver bedre opløsning i spektrene.

Efter det elektriske felt haves normalt et felt frit rum, som leder over i det magnetiske

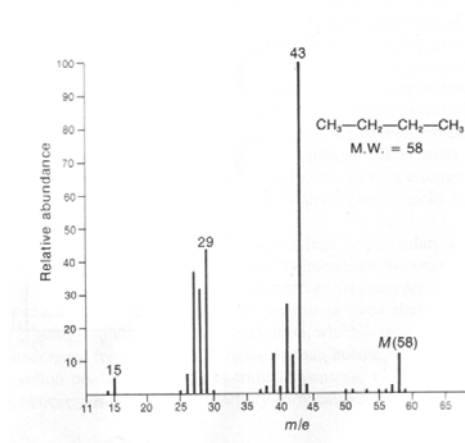
felt. I det magnetiske felt separeres ionerne efter deres masse delt med ladning ifølge formelen (5, s 7):

$$\frac{m}{ze} = \frac{B^2 r^2}{2V}$$

Hvor z er antallet af ladninger på ionen, e er elementarladningen og B er den magnetiske feltstyrke. Formlen kommer direkte af loven om elektriske partiklers bevægelse i magnetiske felter. Vi ser af formelen at ved en konstant accelerationsspænding og magnetisk felt H, så vil ioner med forskelligt m/e afbøjes med forskellig radius. Denne radius giver altså direkte massetallet, eller mere korrekt masse over ladningstallet. Derfor burde denne spektrometri form mere rigtigt have heddet ”masse over ladningsspektrometri”.

For at detektere ionerne som kommer igennem, haves forskellige muligheder. Et såkaldt fotoarray kan benyttes, hvor der haves en lille detektor for hver radius efter magnetfeltet, eller en fast iondetektor, hvor accelerationsspændingen eller magnetfeltstyrken ændres hvilket dermed ændrer hvilken ionmasse som er fokuseret direkte på detektoren.

Massespektrummet er et spektrum med intensitet, eller count (antal ioner) op af y-aksen og massen af ionerne hen ad x-aksen, og viser normalt massen af molekyllionen ved højeste x værdi og så fragmenterne af molekylet ved lavere x værdier. Det viser altså mange ioner, idet hvert count er et startmolekyle.



Et normalt MS (2, s 319)

Der findes en omfattende teori om fragmenteringer, således at store dele af molekylstrukturen kan bestemmes ud fra massespektrummet, specielt når fragmenteringen sammenholdes med isotopmønstret for de forskellige fragmenter.

Der kan findes mere om MS i reference 2, 4 og 5.

Elementanalyse – mikroanalyse

For at bestemme indholdet i en forbindelse af forskellige grundstoffer benyttes mikroanalyser. Analysemetoderne er naturligt nok forskellige for forskellige grundstoffer, og de kræver specialiseret mikroudstyr, som ikke nødvendigvis er til rådighed for den enkelte forsker. Dette er grunden til, at der findes laboratorier rundt om i verden specialiserede på netop dette, som behandler prøver fra mange forskellige universiteter og industrier.

Det er meget vigtigt, at prøverne er helt rene (gerne undersøgt under mikroskop), idet det mindste sandkorn kan gøre resultatet upublicerbart.

Universitetet i Oslo benytter sig gerne af Ilse Beetz laboratorium i Tyskland, som oplyser at deres analyser ligger indenfor $\pm 0,1\%$ hvis de modtager nok stof. Mængden af nødvendigt stof afhænger af hvor mange og hvilke grundstoffer der skal analyseres for og ligger gerne på 5-20 mg. Følgende analysemetoder benyttes hos Ilse Beetz (6):

CH:

Den nøje afvejede forbindelse afbrændes under en oxygen strøm, og det udviklede kuldioxid og vand bliver bestemt og angives som procentvis indhold af C og H i udgangsforbindelsen.

N:

Den nøje afvejede forbindelse afbrændes under en kuldioxid strøm og det dannede nitrogengas volumen aflæses og omregnes til procent N i udgangsforbindelsen.

O:

Forbindelsen crackes i nitrogenatmosfære og den udviklede gas ledes over aktivt kul. Dette omdanner den dannede oxygengas til kulmonooxid, som igen ledes over iodpentaoxid i nærheden af en sølvspiral. Dette danner iod, som sætter sig på spiralen, og ved at veje spiralen før og efter haves mængden af oxygen i prøven. Denne analysemetode er desværre følsom over for metaller, som kan danne metaloxider under crackingen, og derfor giver et for lavt indhold af oxygen i den oprindelige prøve.

S:

Stoffet opløses i rygende salpetersyre ved 320-340 °C. Svovlet fæles så ud som bariumsulfat, og efter vask og tørring afvejes det og giver indholdet af svovl.

Cl:

Stoffet opløses i rygende salpetersyre ved 320-340 °C og fæles ud som sølvchlorid. Vaskes, tørres og vejes.

Der kan udføres analyser for stort set alle grundstoffer, men Ilse Beetz har kun de ovenstående samt nogle få andre som standard analyser.

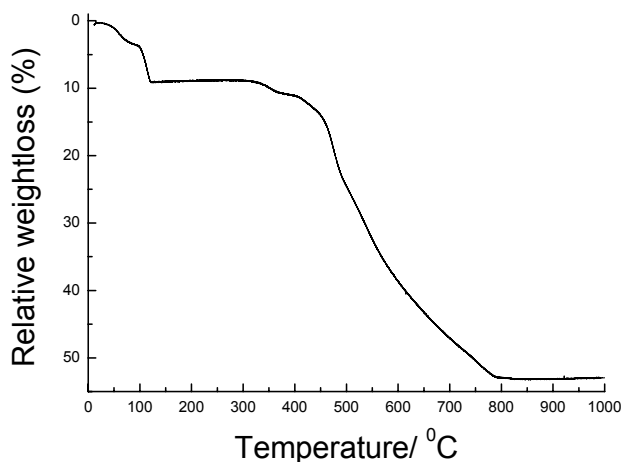
Thermogravimetrisk Analyse – TGA

Dette er en metode, som ikke benyttes så meget indenfor organisk og metalorganisk kemi. Den er mest knyttet til zeolit og zeolit-type systemer, men den egner sig også fortræffeligt til andet.

Metoden er at betragte som en meget avanceret smelte/kogepunktsbestemmelse. Stoffet placeres på en lille vægt i apparatet, så der kan ledes gas hen over det, mens det varmes eller køles. Hele ideen er, at massen af stof der startes med er kendt. Når der varmes langsomt op (2 grader/min) under inert atmosfære, vil stoffet miste masse ved forskellige temperaturer. For eksempel vil der ofte mistes vand omkring 100 °C, og ved at se hvad stoffet vejer, når det stopper at miste masse mod, hvad det vejede da det startede, vides hvor meget vand der var. Ved opvarmning til flere hundrede grader vil stoffet til sidst smelte og dekomponere, sådan at der for eksempel kun ligger metal tilbage. Da vides så nøjagtigt hvor meget metal der var i forbindelsen. Desuden klarer apparatet meget højere

temperaturer, end hvad der normalt er tilrådighed til smeltepunkts bestemmelse på det organiske laboratorium, og det kan derfor benyttes til meget højt smeltende forbindelser.

Omvendt kan også analyser på om vand kan fjernes reversibelt udføres. Ved først at fjerne vand ved 100 °C og så tildele vanddamp for at få vand bundet igen. Ved måling af overflader kan for eksempel en evakueret zeolit nedkøles og hydrogen eller nitrogen tilledes og ved hjælp af zeolittens vægtforøgelse kan overfladearealer og eventuelle porevolumer beregnes.



En ganske typisk TG kurve. Det ses at forbindelsen mister en del vægt omkring 100 °C (sandsynligvis vand) og dekomponerer totalt omkring 450 °C (7).

Referencer

- 1 Lectures on the Theory of the Nucleus; Sitenko and Tartakovskii, **1975**, ISBN: 0-08-017876-6
- 2 Introduction to Spectroscopy 2. ed; Pavia Lampman and Kriz, **1996**, ISBN: 0-03-015248-8
- 3 Physical Chemistry 2. ed.; Alberty and Silbey, **1996**, ISBN: 0-471-10428-0
- 4 Interpretation of mass spectra 4. ed; MacLafferty and Turecek, **1993**, ISBN: 0-935702-25-3
- 5 Mass Spectrometry; Georg Hvistendahl, kompendie
- 6 Mail fra Ilse Beetz: mikrolabor-beetz@t-online.de
- 7 Manuskript vedlagt, se bilag.

SEKTION II

Eksperimentelt

Indledning

Kapitel 6: Diiminer

Kapitel 7: Bipyridiner

Kapitel 8: Biquinoliner

Kapitel 9: Phenanthroliner

Konklusion

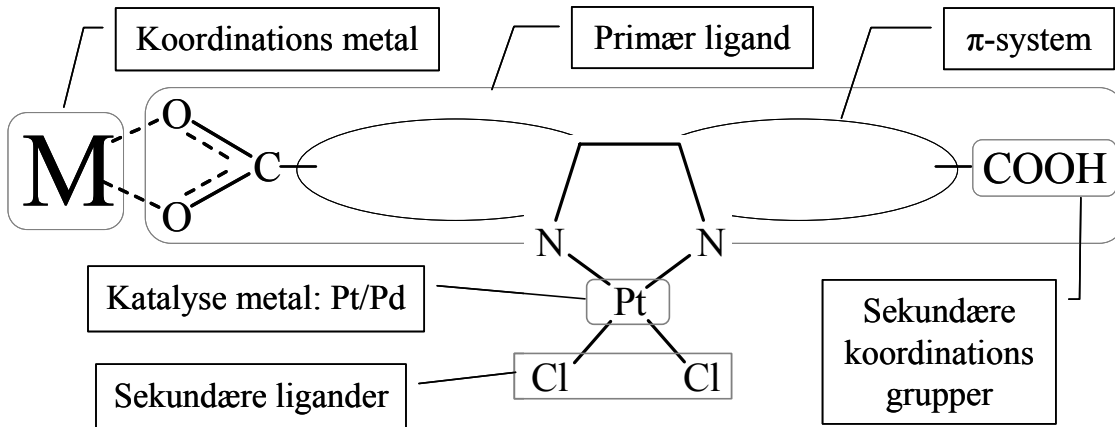
Apparatur

Indledning Sektion II

Mit praktiske arbejde er primært baseret på syntese af aromatiske dicarboxylsyrer. Dette har givet en del uforudsete problemer, for de har vist sig at være meget dårligt opløselige i standard solventer, og derfor har det været næsten umuligt at få optaget gode NMR spektraler. Desuden har smeltepunkterne på en del af forbindelserne været så høje, at de ikke kunne bestemmes med konventionelt smeltepunktsbestemmelses apparatur, og dette gav igen problemer ved MS, for de tilrådgivende MS teknikker krævede, enten at stofferne kunne opløses i et flygtigt solvent, eller kunne opvarmes så de fik et vist damptryk.

Platindichlorid komplekser er generelt heller ikke let opløselige eller lavt smeltende, så efter kompleksering af de syntetiserede dicarboxylsyrer med platin, var opløseligheds problemerne der stadig, og komplekserne havde tendens til klusterdannelse ved optagelse af MS spektraler.

Som nævnt i starten af denne opgave var mit mål at syntetisere MOF linkere med en form, som kunne beskrives ved følgende tegning:



Dette blev forsøgt med diiminer, bipyridiner, biquinoliner og phenanthroliner.

Der er blevet udført en del MOF synteser, med de komplekser og ligander jeg har syntetiseret. De nøjagtige synteseparametre for disse MOF synteser er ikke med i min eksperimentelle del, og dette skyldes at de er gjort sammen med, eller af andre i gruppen, det vil sige sammen med Kai Chung Szeto, Yasmina Hafizovic og Alexander Krivokapic. Succesen har desuden også været begrænset, men der er dog kommet nok resultater til en MOF artikel, hvis manuskript er vedlagt denne opgave.

Alle karakteriseringer som involverer pulverrøntgendiffraktion eller TGA er gjort i samarbejde med Kai Chung Szeto med undtagelse af pulvrediffraktionsdataerne på 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, som er optaget sammen med Yasmina Hafizovic.

Alle kemikalier blev købt fra Sigma-Aldrich og brugt som de blev modtaget, med mindre andet står skrevet.

THF og ether blev altid destilleret fra benzophenon og natrium under nitrogenatmosfære lige før brug.

Til Flashkromatografi blev der primært benyttet Fluka Silica gel 60 (230-400 mesh), men også Merck silica gel for TLC, Fluka Aluminium oxid (100-125 mesh, pH = 7)(alumina) og Merck LiChroprep Si 60 (silica-18) blev benyttet. TLC blev taget på tilsvarende TLC-plader.

Til inert atmosfære blev der benyttet nitrogen af typen 4.0 (99,99 %) eller argon 4.0 (99,99 %) uden yderligere rensning og udstyr brugt ved inert atmosfære forsøg blev fortørret ved 120 °C i ovn.

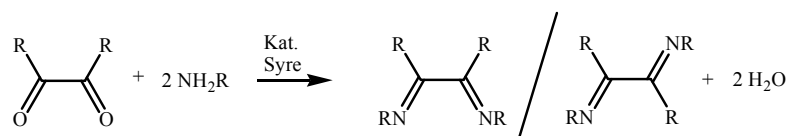
For at lette læseligheden af opgaven er tekniske data på større udstyr, som er benyttet ved karakteriseringerne, flyttet til et eget afsnit i slutningen af denne sektion (s 155).

KAPITEL 6

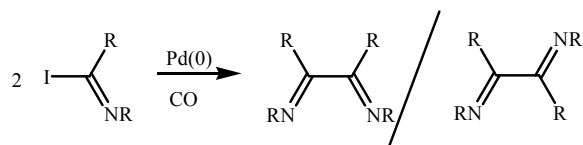
Diiminer

Introduktion

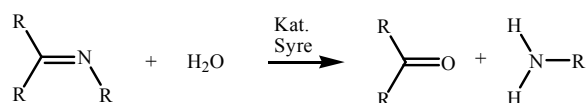
Diimin systemerne er blevet valgt, fordi Tilset gruppen har erfaring med at platin-diimin komplekserne kan aktivere C-H bindinger under milde betingelser og dermed har potentiale indenfor katalyse (1). En anden fordel er den ofte relativt simple syntese af selve diimin liganden:



Der findes også andre måder at lave den på, blandt andet metalkoblingsreaktioner (2):



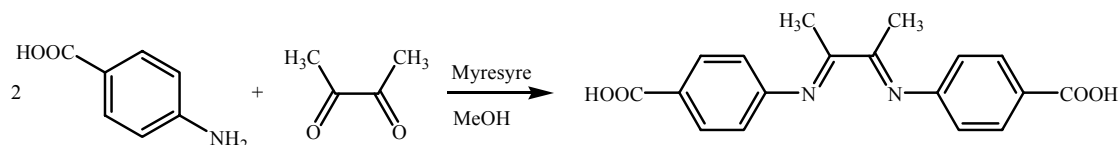
Ulemperne ved diiminer og deres komplekser er, som beskrevet i kapitel 4, at diimin liganden ikke er stabil overfor vand og vandig syre, for da er der risiko for hydrolyse af imin-bindingerne:



Syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien

De diiminer, som vil tilfredsstille vores krav for at kunne bruges i MOF syntese, må have to carboxylsyregrupper, en i hver ende. Det viste sig, at en struktur af denne type allerede

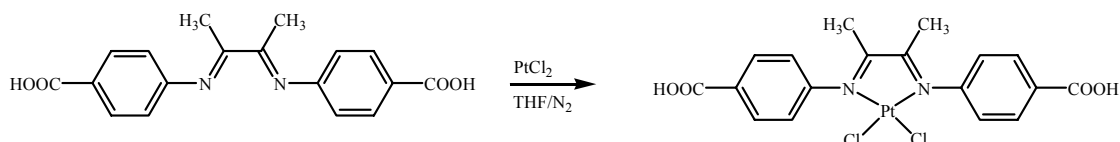
er publiceret (3). Syntesen er en standard diimin syntese i methanol med myresyre som katalysator:



Desværre var det vanskeligere end først forudset at få diiminen helt ren. Der var hele tiden cirka 4 % p-aminobenzoesyre til stede, og det viste sig også, at NMR solventet DMSO- d_6 eller vandet heri fik diiminen til at dekomponere, noget som forklarer, at de i originalartiklen havde brugt det dyrere NMR solvent DMF- d_7 . Ved at vaske syntese produktet med varm alkohol blev diiminen dog helt ren.

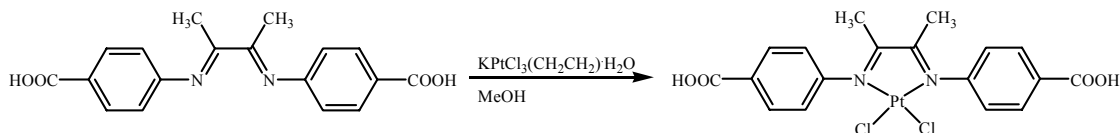
Syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks

Platindichlorid komplekset af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien var kendt fra tidligere (3) og kunne laves ved at koble liganden med platindichlorid:



I mangel af PtCl₂ blev der først prøvet med K₂PtCl₄ som skulle kunne give samme resultat, dog uden held. Dette kan skyldes K₂PtCl₄'s lave opløselighed i THF.

Dernæst blev det forsøgt at fremstille komplekset med Zeises salt, og det virkede bedre.



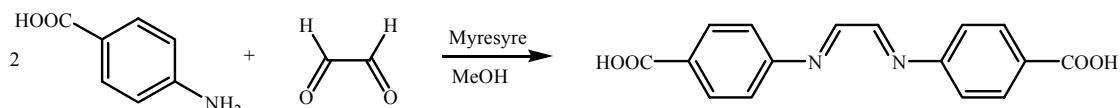
Komplekset var færdig syntetiseret og tørret 2 timer efter reaktionen blev påbegyndt og udbyttet blev 69 % (48 timers reaktion og 59 % udbytte i den publicerede procedure). NMR spektrerne for både ligand og kompleks stemmer overens med de publicerede (3).

Komplekset og ligandens stabilitet blev undersøgt i henholdsvis DMSO og DMF, og begge viste dekomponering i DMSO, mens der ikke blev observeret nogen dekomponering i DMF selv efter 17 dage. Idet der var vand tilstede i både DMF og DMSO forsøget, og de var stabile i DMF, må det være DMSO som får dem til at dekomponere.

Af referencegrunde blev PtCl_2 fremskaffet og komplekxkoblingen fra reference 3 udført nøjagtig, som referencen beskriver den. Dette gav et meget dårligt udbytte, og da det ikke umiddelbart var muligt at få komplekset helt rent, blev videre oparbejdning og forsøg undladt.

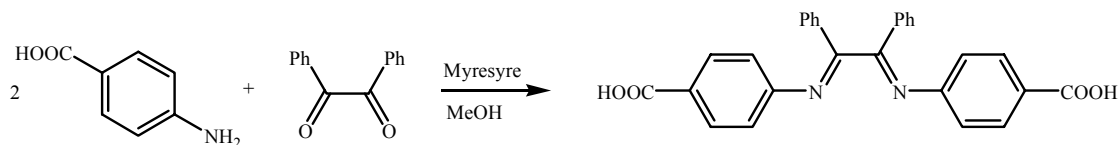
Forsøg på syntese af andre diimin

Det blev forsøgt at fremstille to andre diimin ligander med andre grupper i broen. Først blev det forsøgt at lave den samme ligand som tidligere, bare med hydrogen i broen i stedet for methyl:

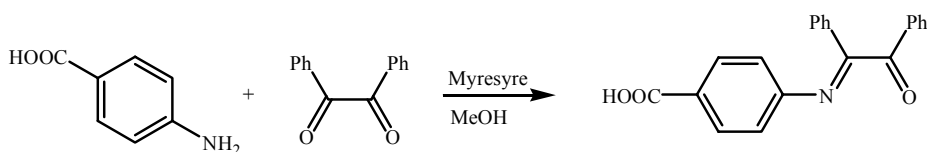


Synteseproduktet var meget urent, og det var egentlig ikke tydeligt, om det ønskede produkt var til stede. Grunden til at produktet er så urent eller måske slet ikke er blevet dannet, kan være fordi der blev benyttet en gammel glyoxal opløsning med glyoxal opløst i vand. Dermed var der meget vand tilstede under reaktionen. En anden ting som kan gøre, at produktet ser urent ud, er at DMSO muligvis dekomponerer det meget hurtigt. Der blev ikke gjort flere forsøg på oprensning eller syntese af dette diimin.

Dernæst blev det forsøgt at lave en diimin med to benzenringe i broen:

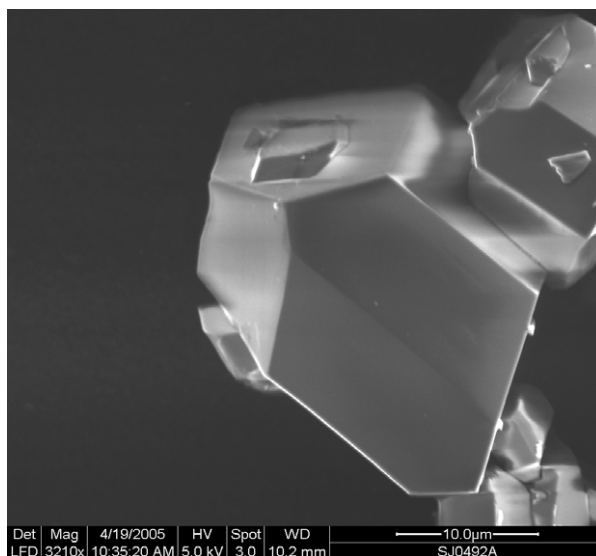


Dette gav et produkt, som var rent, og som først blev tolket til at være den ønskede diimin, og som derfor blev forsøgt reageret til platindichlorid komplekset med Zeises salt og platindichlorid. Desværre viste det sig, at der kun var dannet en imin-binding:



Derfor gav koblingerne ingen resultater. Produktet blev identificeret med elementanalysen, som kun kunne passe med en enkelt iminobinding. NMR og MS understøttede dette, men kunne ikke bruges til at skelne mellem oxoimin og diimin med sikkerhed. Reaktionen gav dog en ikke-publiceret oxoimin med et udbytte på 43 %.

Den dannede oxo-iminoforbindelse blev forsøgt reageret videre til diimin uden resultat. Der blev taget SEM billeder af nogle af krystallerne af oxoimin (4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)-benzoesyre), og de viste krystaller med en diameter på cirka 20 mikrometer:



SEM billede af 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)-benzoesyre

Eksperimentelt

Syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien

Reaktanterne blev oprenset før brug efter metode fra reference 4.

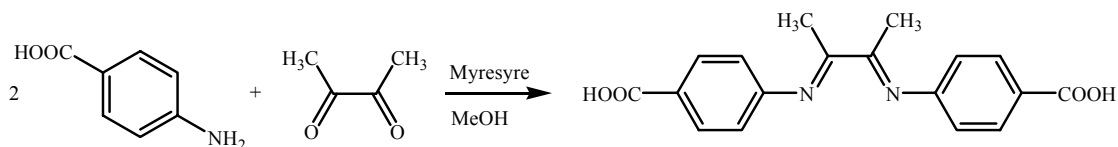
p-aminobenzoesyre:

Syren blev opløst i kogende vand og kogt med aktivt kul i 10 min, hvorefter oplæmningen blev varmfiltreret og stillet til udkrystallisering over natten. Dette gav cirka 1 cm lange cremfarvede nålekrySTALLER, som blev frafiltreret og tørret på vakuum (¹H-NMR bilag diimin 1 (200 MHz, DMSO-d₆), Smeltepunkt 187 °C).

2,3-butandion:

Først blev der taget et ¹H-NMR af den 2,3-butandion, som var tilgængelig på laboratoriet (¹H-NMR bilag diimin 2 (200 MHz, DMSO-d₆)). Det viste en meget forurenede forbindelse, hvilket var forventet, idet forbindelsen er følsom overfor lys og varme (4). En oprensning ved destillation under reduceret tryk blev forsøgt (smeltepunkt: 24,8 °C og kogepunkt: 88 °C): Destillationsudstyret blev pakket ind i alufolie for at undgå for meget lys, og blev så vasket med nitrogen. 2,3-butandionen blev frosset med flydende nitrogen og udstyret sat under vakuum. Destillationen blev påbegyndt ved at fjerne kølingen på 2,3-butandionen og langsomt varme den op. Selv om der var flydende nitrogen køling på opsamlingskolben, kom en meget stor del af stoffet hele vejen over i oliepumpe's kølefælde. NMR af destillatet viste ingen forbedring af renheden af stoffet og der blev derfor indkøbt en ny batch 2,3-butandion (¹H-NMR bilag diimin 3 (200 MHz, CDCl₃)). Den nye batch var heller ikke helt ren, men den blev benyttet uden oprensning.

Første syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien

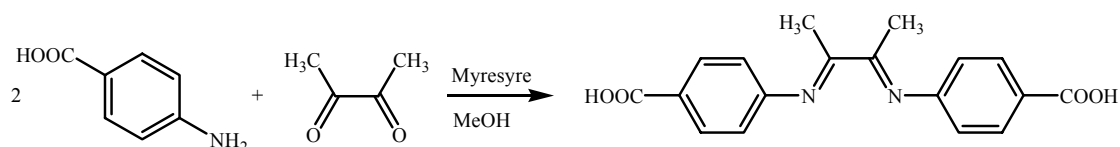


Metode fra reference 3 blev fulgt let modificeret.

28,9 g (0,21 mol) p-aminobenzoesyre blev opløst i 160 ml methanol og 40 dråber 90 % myresyre blev tilsat, hvilket gav en brun opløsning. Efter tildrypning af 8,8 ml (100 mmol) 2,3-butandion over 5 min., stod opløsningen med omrøring i 48 timer for så at blive filtreret.

Det gule stof blev vasket to gange med kold methanol og blev dernæst tørret under vakuum ved 50 °C (¹H-NMR bilag diimin 4: (200 MHz, DMSO-d₆) δ 2.06 (s, 6 H), 6.92 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 7.96 (d, J = 8.3 Hz, 4 H), 12.75 (s, 2 H)). Udbytte: 10,3 g (32 %). produktet var forurenat med cirka 4 % p-aminobenzoesyre. Stoffet blev forsøgt omkrystalliseret i THF, ethanol, methanol og vand, uden det lykkedes.

Gentagne synteser af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien



Ovenstående syntese blev udført i alt 3 gange. Det var ikke nødvendigt med inert atmosfære, som reference artiklen beskriver det, og ved at øge reaktionstiden fra de 24 timer artiklen siger til 48 timer, steg udbyttet fra 24 til 32 %. Oparbejdning af reaktionsvæsken gav kun meget lidt af den ønskede forbindelse, og kun stærkt forurenat med reaktanterne.

Forsøg	p-aminobenzoesyre	Butandion	Udbytte	Renhed
1	28,9 g (210 mmol)	8,8 ml (100 mmol)	10,3 g (32 %)	96 %
2	2,88 g (21 mmol)	0,88 ml (10 mmol)	250 mg (8 %)	100 %
3	6,36 g (46 mmol)	2 ml (23 mmol)	1,78 g (24 %)	96 %

Det var muligt at fjerne p-aminobenzoesyre, som var forureningen i forsøg 1 og 3, fra produktet, ved at koge en opslæmning af det forurenede produkt i en ethanol/methanol blanding og så filtrere den rene diimin fra efter afkøling (¹H-NMR bilag diimin 5 (200 MHz, DMSO-d₆)). En del af diiminen forblev opløst i ethanol/methanol blandingen, så det var vigtigt at bruge så lidt opløsningsmiddel som muligt.

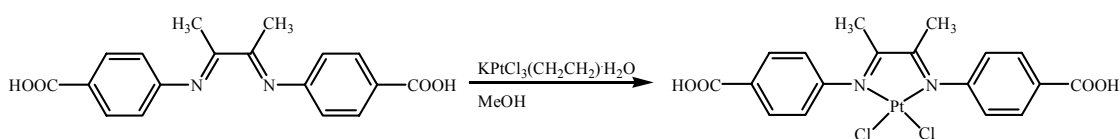
Test af stabiliteten af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien

For at teste stabiliteten af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien i DMSO blev den opløst i deutereret DMSO og et ¹H-NMR optaget med det samme (¹H-NMR bilag diimin 6 (200 MHz, DMSO-d₆)), efter 5 dage ¹H-NMR bilag diimin 7 (200 MHz, DMSO-d₆)) og efter 20 dage ¹H-NMR bilag diimin 8 (200 MHz, DMSO-d₆)). Der var

tydeligt dekomponering i DMSO til flere ukendte produkter. Det var nok af denne grund, at det dyrere NMR solvent DMF-d₇ var benyttet i referenceartiklen.

Syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadienplatindichlorid kompleks

Forsøg 1 på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks



Standard metoden for kobling med Zeises salt blev benyttet (5).

100 mg (0,26 mmol) KPtCl₃(CH₂CH₂)₂H₂O blev opløst i 3,5 ml tør methanol ved 0 °C. 90 mg (0,28 mmol) 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien blev tilsat over 10 min. Dette gjorde opløsningen mere og mere orange. Der var lidt problemer med overføringen af liganden, for den var meget statisk-elektrisk. Opslæmningen rørte 30 min ved 0 °C, hvorefter kulden blev fjernet og den rørte endnu 45 min. Komplekset blev frafiltreret, vasket med 3x1 ml kold methanol og tørret på vakuum til et fint brunt pulver (¹H-NMR bilag diimin 9a: (200 MHz, DMSO-d₆) δ 1.83 (s, 6 H), 7.27 (d, J = 8.6 Hz, 4 H) 8.08 (d, J = 8.6 Hz, 4 H), 13.06 (s, 2 H); MS: 9b-f; smeltepunkt over 300 °C). Udbytte 106 mg (69 %). Ingen fornuftig tyding af MS spektrer – tydelig polymerisering/klusterdannelse.

Af reference grunde blev der også optaget et spektrum i DMF-d₇ (¹H-NMR bilag diimin 10: (200 MHz, DMF-d₇) δ 2.00 (s, 6 H), 7.35 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 8.17 (d, J = 8.4 Hz, 4 H), 13.52 (s, 2 H)). Det var i overensstemmelse med data givet i reference 3.

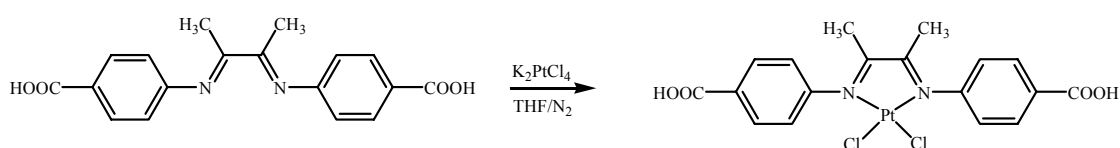
Test af stabiliteten af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks

For at teste stabiliteten af komplekset blev det opløst i deutereret DMSO (fra ampul) og et ¹H-NMR optaget med det samme (¹H-NMR bilag diimin 11a: (200 MHz, DMSO-d₆)). Samme prøve blev kørt efter 2 dage (¹H-NMR bilag diimin 11b: (200 MHz, DMSO-d₆)), efter 5 dage (¹H-NMR bilag diimin 11c: (200 MHz, DMSO-d₆)) og efter 19 dage (¹H-

NMR bilag diimin 11d: (200 MHz, DMSO- d_6). Der var tydelig dekomponering af kompleks og ligand i DMSO til flere ukendte forbindelser.

På samme måde blev stabiliteten i DMF undersøgt, og der var ingen dekomponering at se overhovedet.

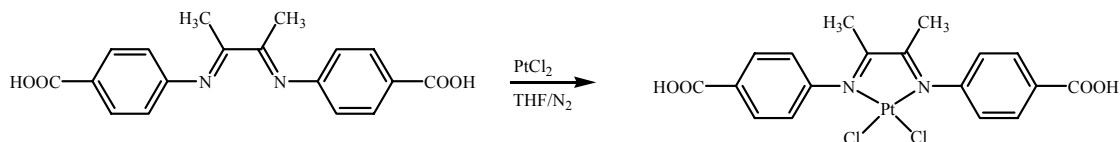
Forsøg 2 på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks



En modificeret udgave af syntesemetoden fra reference 3 blev forsøgt.

180 mg (0,43 mmol) K_2PtCl_4 , 156 mg (0,48 mmol) 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien og en magnet blev placeret i en kolbe og vasket med nitrogen. 30 ml tør THF blev tilsat med sprøjte og opslæmningen blev opvarmet til 50 °C i 48 timer, hvilket gav en orange-gul opslæmning. Efter nedkøling til rumtemperatur blev moderluden centrifugeret fra og det faste stof vasket med lidt THF. ¹H-NMR i DMSO- d_6 viste kun ureageret ligand. Et ¹H-NMR af den inddampede moderlud viste også kun ureageret ligand.

Forsøg 3 på syntese af Syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadienplatindichlorid kompleks



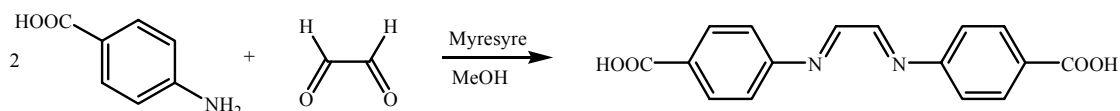
Syntesemetoden fra reference 3 blev benyttet

En ovntørret kolbe blev fyldt med 103 mg (0,39 mmol) $PtCl_2$ og 142 mg (0,44 mmol) 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien og badet i nitrogen, hvorefter 30 ml tør THF blev tilsat. Opbløsningen med hvidt og sort stof blev opvarmet til 50 °C i 54

timer under nitrogen. Dette gav en brun opløsning med hvidbrunt bundfald, som blev filtreret og det faste stof blev tørret under vakuum ($^1\text{H-NMR}$ bilag diimin 12: (200 MHz, DMSO-d_6)). Udbytte 60 mg men med en del THF og et ukendt stof. $^1\text{H-NMR}$ et viser komplekset (reference 3 og forsøg 1 på syntese af PtCl_2 -diiminen), men forurenat med THF og et ukendt stof med et signal ved 7,77ppm (dublet) i $^1\text{H-NMR}$. Produktet blev vasket en gang med THF, tørret på vakuum og et NMR blev taget, men uden at der var nogen ændring i produktfordelingen.

Syntese af 1,4-bis(4- $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4$)-1,4-diazabutadien

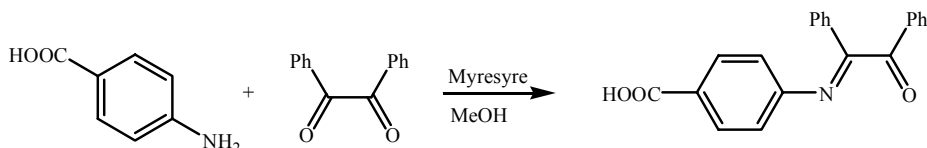
Forsøg på syntese af 1,4-bis(4- $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4$)-1,4-diazabutadien



Syntesemetode for 1,4-bis(4- $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4$)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien fra reference 3 blev benyttet, med følgende ændringer: 2,93 g (21 mmol) p-aminobenzoesyre, 16ml methanol, 5 dr myresyre og 1,2 ml (11 mmol) glyoxal-opløsning (40 %, 8,8 M) (i stedet for butandion). Alt blev omrørt i 36 timer, hvilket gav et cremefarvet bundfald, som blev frafiltreret og vasket 2 gange med kold methanol. Stoffet blev tørret under vakuum ($^1\text{H-NMR}$ bilag diimin 13a og b (200 MHz, DMSO-d_6)). Udbytte 2,05 g meget urent stof.

Forsøg på syntese af 1,4-bis(4- $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4$)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien, som gav 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre

Forsøg 1 på syntese af 1,4-bis(4- $\text{CO}_2\text{HC}_6\text{H}_4$)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien, som gav 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre

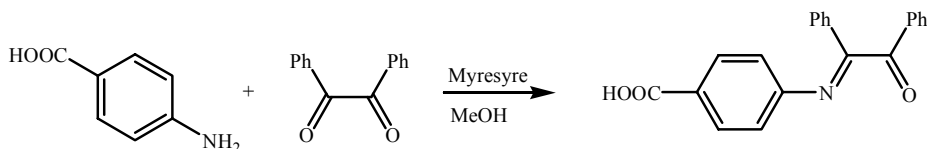


Syntesemetode for 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien fra reference 3 blev benyttet med følgende ændringer: 2,9 g (21 mmol) p-aminobenzoesyre, 15 ml methanol og 4 dr myresyre blev tilsat 2,23 g (11 mmol) benzil (¹H-NMR bilag diimin 14a og b (200 MHz, DMSO-d₆)) opløst i 20 ml varm methanol. Opløsningen blev refluxet i 21 timer og efter nedkøling blev den filtreret og vasket med methanol. Produktet blev tørret under vakuum (¹H-NMR bilag diimin 15a og b: (200 MHz, DMSO-d₆) δ 6.90 (d, J = 8.4, 2 H), 7.43-7.82 (mp, 12 H), 12.77 (s, 1 H); MS bilag diimin 15c: m/z = 329 (M⁺), 224 (M⁺-105); SEM billeder bilag diimin 15 d og e; Elementanalyse: Beregnet for 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre: C:76,58, H:4,59, N:4,25 fået: C:77,51, H:4,36, N:3,98). Udbytte: 1,47g (43 %).

Nedkøling af moderluden med tøris gav ingen yderligere udfældning. Stoffet kunne omkrystalliseres i en methanol-ethanol blanding eller ved at opløse det i varm acetone og tilsætte ½ volumen vand og køle ned. Begge dele gav fine gule nålekrystaller.

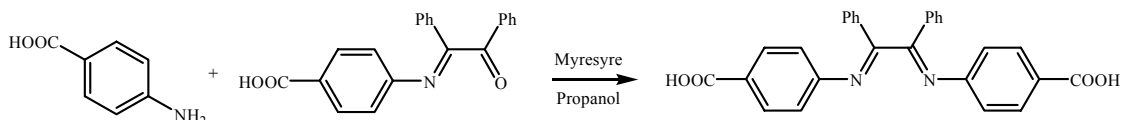
Igen blev stabiliteten af forbindelsen testet ved at optage et H-NMR 10 dage efter opløsning af stoffet i DMSO. Der var ingen tegn på dekomponering.

Forsøg 2 på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien, som gav 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre



Syntesemetode fra reference 3 for 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien blev benyttet med følgende ændringer: 2,9 g (21 mmol) p-aminobenzoesyre, 20 ml methanol, 4 dr smørsyre (var en fejl), 4 dr myresyre og 2,1 g (10mmol) benzil (i steden for butandion). Opslæmningen blev omrørt i 48 timer ved rumtemperatur, for så at blive filtreret og tørret på vakuum (¹H-NMR bilag diimin 16a og b: (200 MHz, DMSO-d₆)). Udbytte 735 mg (22 %). NMR var som for forsøg 1, men med rester af benzil.

Forsøg 3 på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien, som gav 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre

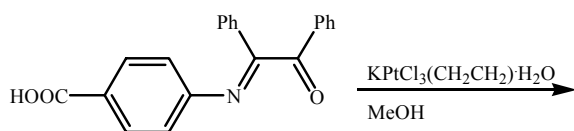


100 mg (0,3 mmol) 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre blev opløst i 12 ml propanol og 2 dr myresyre og 216 mg (1,6 mmol) p-aminobenzoesyre blev tilsat. Efter reflux i 48 timer blev opløsningen nedkølet og filtreret. Hverken moderluden eller det faste stof viste andet end udgangsstofferne.

Forsøg på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks med forkert udgangsstof

Forsøg 1 på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks

Forkert udgangsstof, og derfor ingen reaktion.

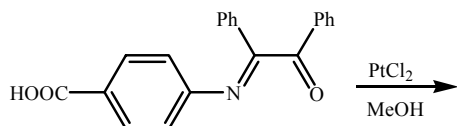


Standard metoden for kobling med Zeises salt blev benyttet (5).

102 mg (0,27 mmol) KPtCl₃(CH₂CH₂)₂H₂O opløst i 3,5 ml methanol ved 0 °C blev tilsat 125 mg (38 mmol) 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre (i den tro at det var diimininen) over 5 min. Liganden var meget lidt opløselig, men blev omrørt i 48 timer, og blev så filtreret og tørret (¹H-NMR bilag diimin 17a og b: (200 MHz, DMSO-d₆)). Udbytte 65,6mg. NMRet viste meget lidt ændring i forhold til udgangs liganden, med en svag dubplet ved 7.28 ppm.

Forsøg 2 på syntese af 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-diphenyl-1,4-diazabutadien platindichlorid kompleks

Forkert udgangsstof, og derfor ingen reaktion.



Syntesemetode fra reference 3 blev benyttet.

100 mg (0,38 mmol) platindichlorid og 184 mg (0,56 mmol) 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre (i den tro at det var diiminen) blev vasket med argon, forsynet med magnet og tilsat 30 ml tør THF. Blandingen blev opvarmet til 50 °C i 48 timer og blev efter nedkøling filtreret. Desværre var 0,45 micron filteret ikke fint nok, så opløsningen måtte centrifugeres. Der var meget lidt produkt, i form af et brunt stof, som blev vasket med ether og tørret ved frivillig afdampning (¹H-NMR bilag diimin 18a og b: (200 MHz, DMSO-d₆)). NMRet var dårligt på grund af, at der ikke var ret meget stof, og viser næsten kun udgangsliganden, med et lille nyt signal ved 6,51 ppm, hvilket kan være p-aminobenzoesyre.

MOF syntese med 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien

Det blev forsøgt at syntetisere en MOF med 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien i DMF med K₂PtCl₄ og Y(NO₃)₃·6H₂O, og det gav et fast stof, som der blev optaget et pulverdiffraktogram af (bilag diimin 19a). Desværre viste det sig at det fremkomne produkt var kaliumchlorid, for produktet havde fuldstændigt samme diffraktionsmønster som kaliumchlorid (diffraktogram: diimin 19b).

Referencer

- 1 Doc. Scient afhandling: Hydrocarbon C-H Activation at Cationic Pt(II) Diimine Complexes, **2000**, UiO; Lars Johansson, specifikt J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 1974-1975
- 2 Hideki Amii *et al.*; Chem. comm. **2003**, 1752-1753
- 3 Brian P. Buffin og Abhijit Kundu; Inorg. Chem. Comm. **2003**, 6, 680-684
- 4 Purification of Laboratory Chemicals, 2. ed. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego an Davn R. Perrin, **1980**, ISBN: 0-08-022961-1
- 5 Lars Johansson: Intern mail i Tilset gruppen.

KAPITEL 7

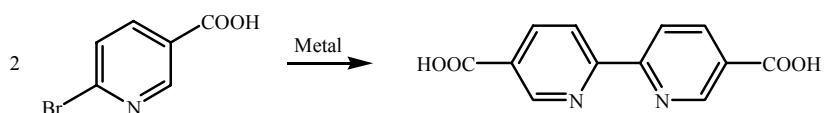
Bipyridiner

Introduktion

De første MOF synteser i gruppe (1) blev gjort med den kommercielt tilgængelige disyre 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, og den var derfor udgangspunktet for min opgave. Et stort problem var, at denne syre er ganske kostbar (cirka 1000 kr/g (2)). Det reducerer naturligt nok antallet af synteser og størrelsen på dem. Det var derfor kun de aller vigtigste MOF synteser som blev udført, altså dem vi mente havde størst mulighed for at give positive resultater.

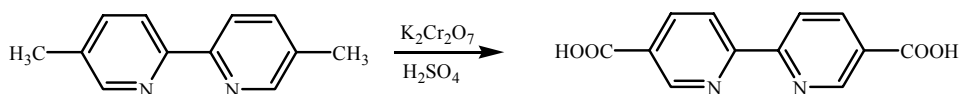
Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre

For at kunne fortsætte og gerne udvide MOF synteserne med 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre liganden var det derfor nødvendigt at udvikle en syntese, som reducerede prisen på den betragteligt. En måde at lave den på kunne være at lade to pyridiner kobles sammen under metalkatalyse:



Dog viste det sig at 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin var kommercielt tilgængeligt og vældig meget billigere (cirka 70 kr/g (2)) end den tilsvarende syre. En simpel oxidation skulle i et trin kunne omdanne den direkte til syren.

Efter at have undersøgt mulighederne for oxidationen nærmere bestemte jeg mig for at benytte mig af en modificeret udgave af Oki's og Morgan's dichromat oxidation af 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridin (3), for med denne at få en meget hurtig reaktion med et godt udbytte.

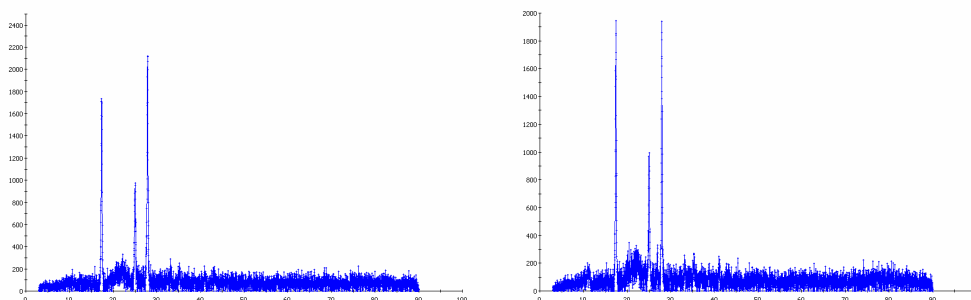


Med denne metode kan 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre fremstilles i op til 96 % udbytte på cirka 2 timer inklusiv oparbejdning og tørring.

Forsøg	5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin	K ₂ Cr ₂ O ₇	Udbytte
1	5,08 g	24,8 g	5,10 g (82 %)
2	5,02 g	24,6 g	5,70 g (87 %)
3	5,20 g	25,0 g	6,34 g (92 %)
4	5,08 g	24,3 g	6,45 g (96 %)

Prisen på produktet, alle reagenser medregnet, bliver cirka 65 kr/g (2). Der er publiceret artikler med tilsvarende reaktion, men med andre oxidationsmidler (blandt andet reference 4 og 5), men de kræver alle meget længere tid og giver som regel lavere udbytte.

For at sikre mig, at jeg fik lavet den rigtige forbindelse, og at vi kunne reproducere de tidligere MOF synteser, blev der lagt et grundigt arbejde i at analysere forbindelsen. Blandt andet er der optaget et pulverrøntgen diffraktogram af både min syntetiserede forbindelse og den indkøbte 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre:



Pulverrøntgen diffraktogrammer for henholdsvis købt og lavet 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre.

Det ses at diffraktogrammerne er helt ens, hvilket betyder at der er tale om den samme forbindelse udkrystalliseret i samme krystalstruktur. Ud fra diffraktogrammet er det muligt at beregne en cirka partikkelstørrelse ved hjælp af Scherrers formel (6):

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$$

hvor t er krystallernes diameter i Ångstrøm, λ er røntgen bølglængden, θ_B er Bragg vinklen og B er bredden af en top målt ved dens halve højde. Ved at bruge formlen på de tre toppe for den fremstillede syre fås:

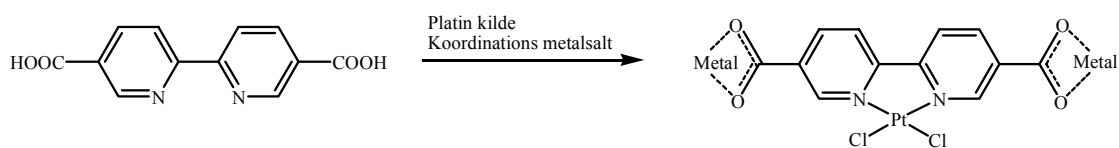
Top placering	B i grader	B i radianer	Partikeldiameter
17.4°	0.25	0.0044	319 Å
25.0°	0.36	0.0063	226 Å
27.9°	0.32	0.0056	256 Å

Dette giver en diameter på omkring 250 Å for partiklerne (ikke præcist, for det vides ikke nøjagtigt, hvilke reflekser der er tale om). NMR og IR data er i øvrigt konsistent med data givet i reference 5. Smeltepunktet er givet til over 350 °C i litteraturen (4) og kunne dermed ikke bestemmes med traditionelle metoder.

Liganden har været benyttet i adskillige MOF forsøg og komplekseringer, både af mig selv og af andre i gruppen, og syntesemetoden afventer publicering (se vedlagte indsendte manuskript).

Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre platindichorid kompleks

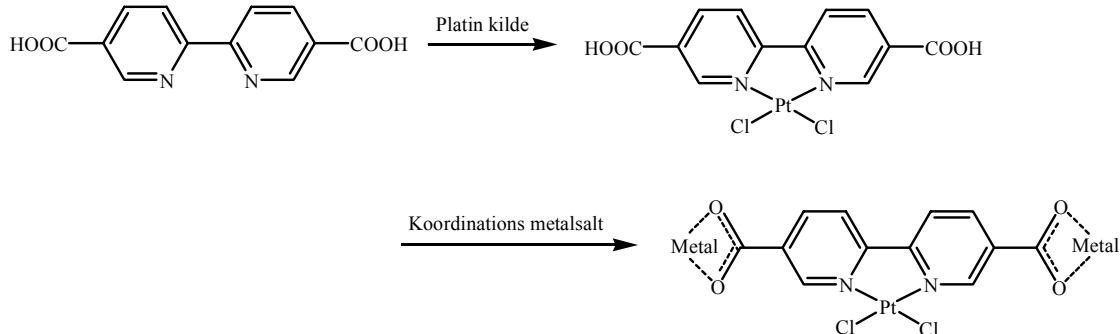
De første MOF synteser i gruppe blev gjort ved typiske zeolit syntesemetoder; nemlig ved at en ligand, et platin salt og et koordinationsmetal salt blev opslæmmet i et solvent, reaktionsbeholderen forseglet og opvarmet til cirka 100 °C.



Typisk MOF syntesemetode.

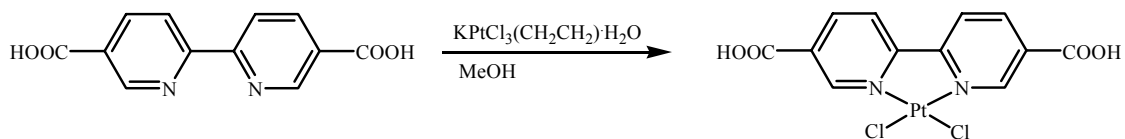
Dette gav MOFer ved at ændre på blandingsforholdet af de forskellige reaktanter, ændre på opvarmningshastigheden og metoden. For at få lidt mere kontrol med forsøgsomstændighederne og fjerne nogle parametre, er det en god ide at lade platin

reagere med liganden først, for så at lade dette kompleks reagere som linker i MOF syntesen, det vil sige lade den reagere med koordinationsmetallet.



Modificeret MOF syntesemetode.

Både kobling med kaliumplatintetrachlorid og platindichlorid blev forsøgt for at få lavet platindichlorid komplekset af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, men de gav ikke tilfredsstillende udbytter. Det viste sig, at en kobling mellem liganden og Zeises salt var klart den bedste måde at fremstille komplekset på.



Selve syntesen er meget enkelt. Den tager kun 15 minutter og oparbejdningen er bare at filtrere komplekset fra reaktionsblandingen, for så at vaske det med fortyndet natriumhydroxid. Dette gøres for at fjerne rester af liganden, idet komplekset ikke er opløseligt i natriumhydroxid, men liganden er.

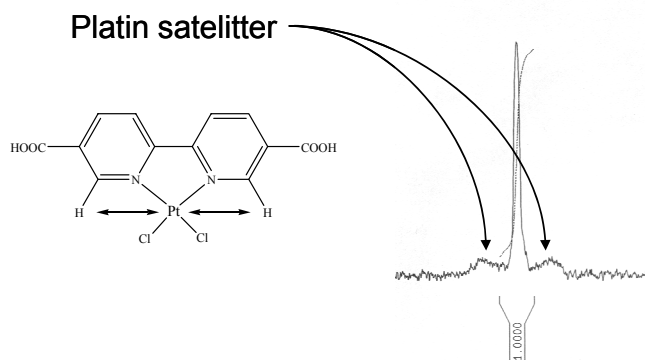
Udbyttet af komplekseringen er godt, og reproducerbart:

Forsøg	Ligand	Zeises salt	Temperatur	Reaktionstid	Udbytte
1	70 mg	100 mg	20 °C	3 dage	123 mg (89 %)
2	70 mg	100 mg	20 °C	2 dage	114 mg (83 %)
3	128 mg	100 mg	50 °C	3 timer	100 mg (73 %)
4	66 mg	100 mg	Reflux	15 min	123 mg (89 %)
5	67 mg	103 mg	Reflux	15 min	112 mg (80 %)
6	72 mg	102 mg	Reflux	15 min	123 mg (87 %)

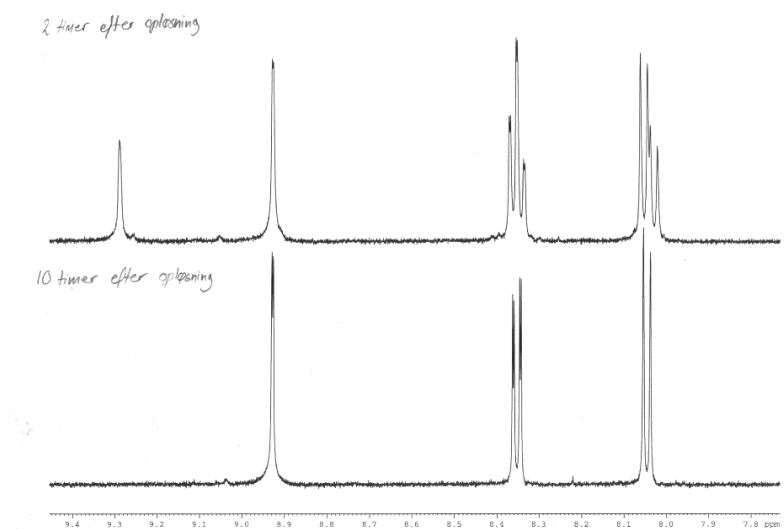
Identifikationen af komplekset er gjort med alle tilgængelige værktøjer, dog begrænset noget af, at stoffet ikke kan opløses i andet end fortyndet kaliumhydroxid, hvilket giver nogle ikke specielt gode NMR spektraler. Selv for at få et nogenlunde godt ^1H -NMR måtte det optages på 500 MHz instrumentet med TXI proben. Her blev også optaget ^{13}C -NMR

og ^{195}Pt -NMR (BBQ proben). Sidstnævnte gav et shift på -1831 ppm med PtClBr_3^{2-} sat til -2380 ppm som reference (det vil sige ikke efter IUPAC skalaen). Dette ligger i det område, hvor vi i gruppen tidligere har fundet dichlorokomplekser af plankvadratisk bundet platin (for eksempel 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridinplatindichlorid kompleks -2335 ppm (9)).

Et ^1H -NMR af komplekset optaget ved 200 MHz viser ^1H - ^{195}Pt koblinger ved cirka 9,2 ppm som ikke kan ses på spektret optaget ved 500 MHz:

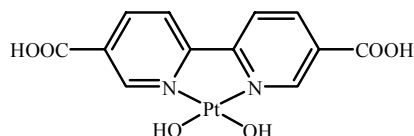


Et problem med komplekset var, at det heller ikke var stabilt i fortyndet kaliumhydroxid, men reagerede til et andet kompleks i løbet af cirka ti timer. Dette kan ses ved at ^1H -NMR signalet ved ca 9,2 ppm langsomt forsvinder og et signal ved 9 ppm vokser frem.



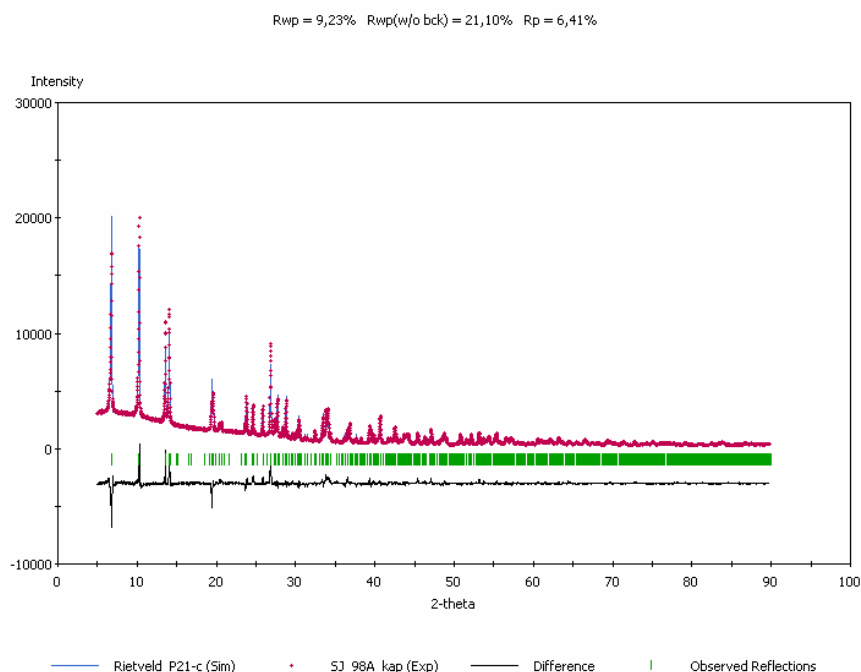
Komplexets omdannelse. ^1H -NMR ved 500MHz.

Her er lavfelts ^1H -NMR vældig nyttigt, for på spektrene ved 200 MHz kan det ses, at protonsignalet ved cirka 9 ppm også kobler med ^{195}Pt , og dermed må det være et nyt kompleks. Det kunne for eksempel være et kompleks hvor chloridionerne er udbyttet med hydroxidioner på platin, eller hvor vand er koordineret i tillæg til chloridionerne.



Muligt dannet kompleks.

På grund af den lave opløselighed var det ikke muligt at få lavet krystaller af komplekset, men ved hjælp af pulverrøntgendiffraktion, fik vi bestemt pakningen af komplekset i fast fase.



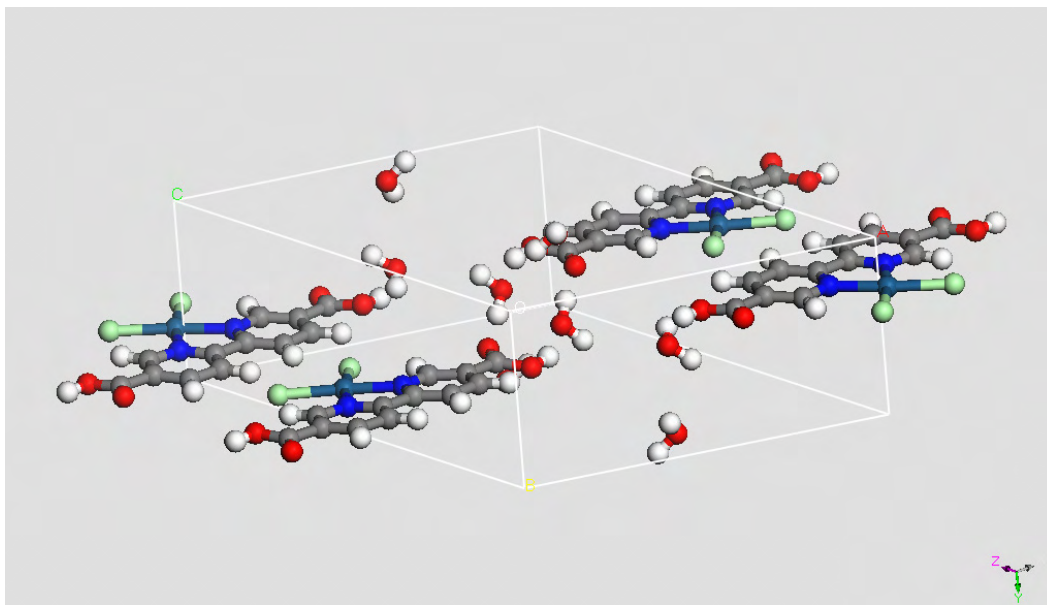
Det ses på ovenstående graf, at vores struktur passer med det målte diffraktogram, for ”difference-kurven” viser kun forskelle, hvor der er signaler for den beregnede struktur. Dette kan muligvis skyldes orienteringseffekter i pulveret. At pulverpartiklerne orienterer sig meget systematisk i forhold til hinanden er ikke overraskende for en struktur med en carboxylsyregruppe i hver ende. Der er blevet observeret kraftigt statisk elektricitet i pulveret.

Celleparametrene blev bestemt til følgende:

Parameter	Værdi
a	13.804 Å
b	6.644 Å
c	18.237 Å
α	90°
β	109.289°
γ	90°
R _{wp}	9.23 %
R _p	6.41 %

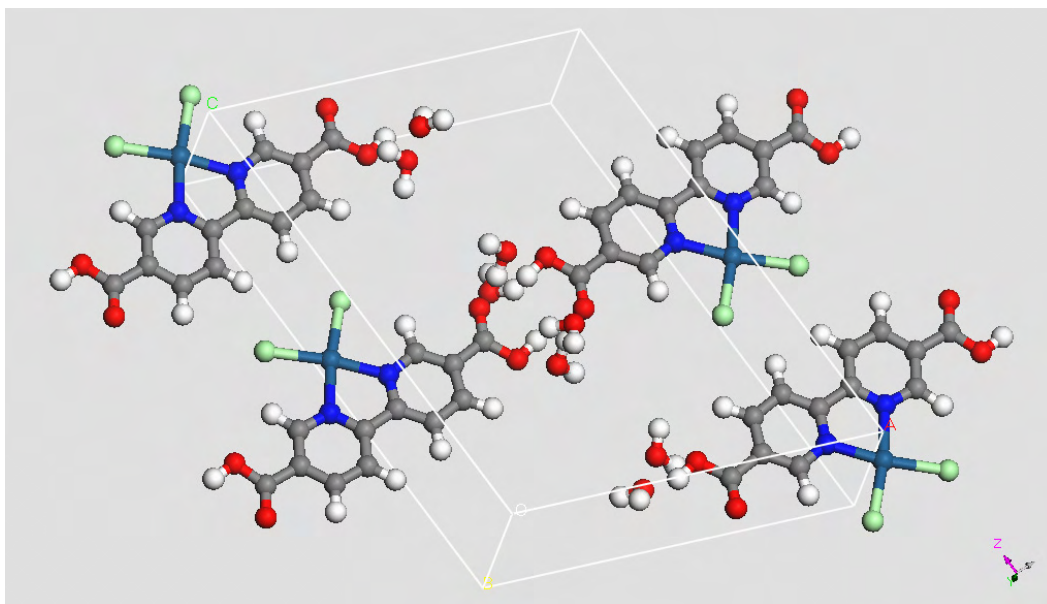
Enhedscellen giver en monoklin krystal med rumgruppen $P2_1/c$.

For at få bedst mulig strukturbestemmelse og fordi TGA kurven tilsagde det, blev strukturen raffineret med løse vandmolekyler.



Kompleksets struktur i enhedscellen, lys grøn = chlor, mørk grøn = platin, grå = carbon, blå = nitrogen, rød = oxygen, hvid = hydrogen.

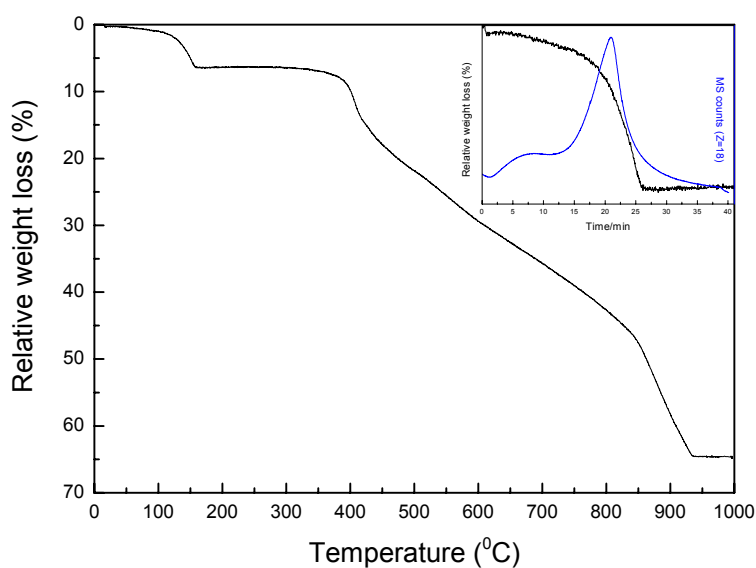
Her set fra en lidt anden vinkel:



Kompleksets struktur i enhedscellen, lys grøn = chlor, mørk grøn = platin, grå = carbon, blå = nitrogen, rød = oxygen, hvid = hydrogen.

Strukturen som sådan er acceptabelt bestemt ($R_{wp} = 9.23\%$), men metoden er ikke god nok til at bestemme hydrogenatomernes positioner, så de er indsat, hvor de passer ifølge den organiske struktur og oxygen fra vand.

På grund af kompleksets meget høje smeltepunkt, blev der taget en TGA af det.



Den viser tydeligt et tab omkring 100 °C, som tilskrives vand fordi der her var kraftigt signal for noget med massetal 18 på MSen, som var tilkoblet TGen. Det øgede signal ses på den indskudte graf. Tabet var cirka 6,4 %, hvilket svarer godt til tab af to vandmolekyler på kompleks (beregnet til 6,6 %). Dekomponeringen fra 350 °C til 940 °C kan tilskrives liganderne på platin (observeret tab 58,2 %, beregnet tab 57,7 %). Det tilbageværende er nok metallisk platin (observeret 35,4 %, målt 35,7 %).

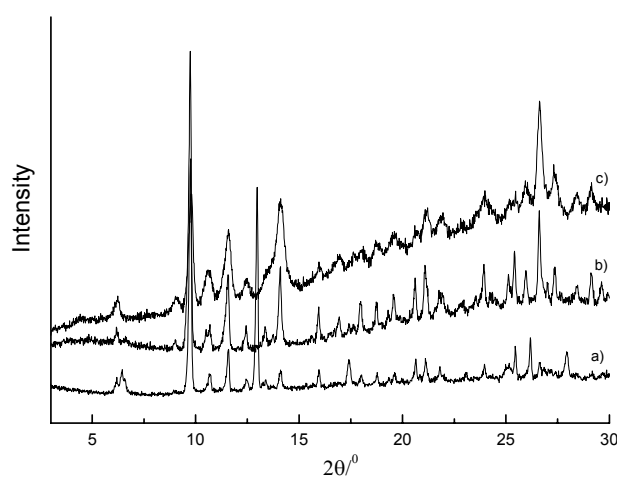
Se ”Supplementary Information” i vedlagte indsendte manuskript for flere detaljer.

To SEM billeder blev taget af pulveret, og de viste, at komplekset var udfældet som meget fint pulver, med en krystalstørrelse som var mindre end opløseligheden på elektronmikroskopet.

Syntese af MOF med 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre

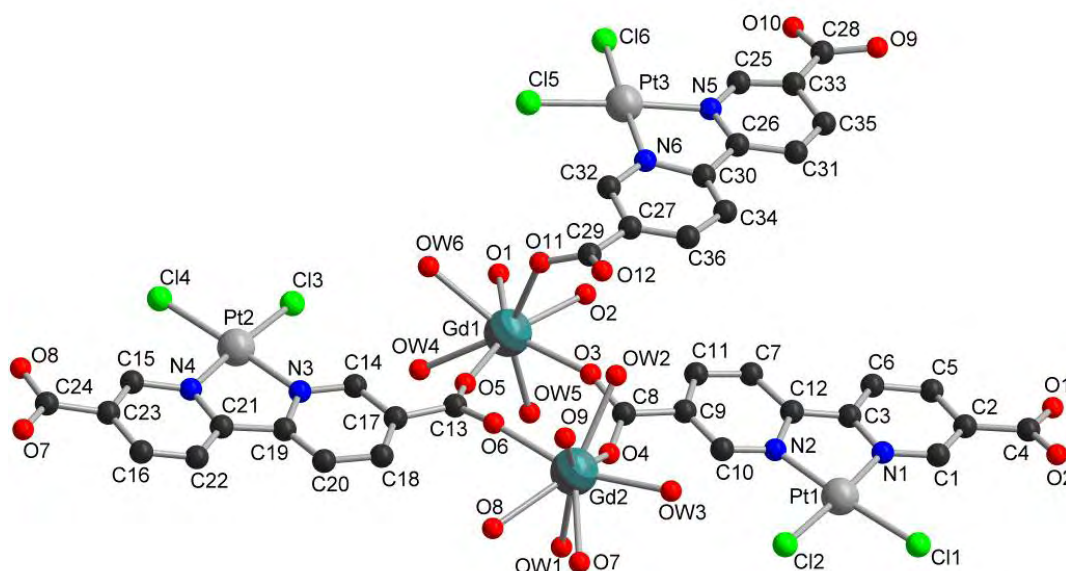
Der var som nævnt syntetiseret nogle MOFer ud fra 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyren, et platin salt og et salt af et koordinationsmetal tidligere. Det lykkedes os at fremstille en MOF ud fra både den nævnte metode, og ved, i stedet for at bruge den frie ligand og platinsaltet, så benytte 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid komplekset. MOFen er bygget op med gadolinium som koordinationsmetal og syntesen er gjort under hydrotermale betingelser.

For at sammenligne produkterne blev der optaget pulverrøntgendiffraktogrammer:



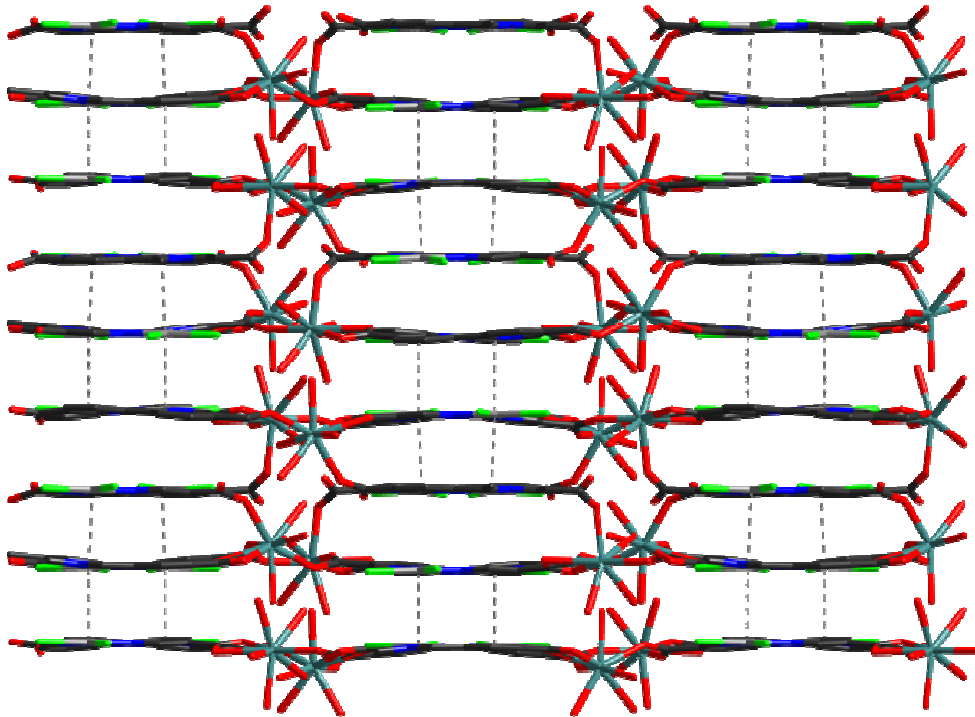
Diffraktogrammer af vores Gd-Pt MOFer.

Diffraktogrammet **a**) er MOFen produceret i almindelig ovn ved den gamle MOF metode (2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, K_2PtCl_4 og $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ lades reagere i vand). Diffraktogram **b**) er MOFen produceret i mikrobølge ovn, igen ved den gamle MOF metode og **c**) er MOFen produceret i mikrobølgeovn ved den nye MOF metode (2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks og $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ lades reagere i vand). Det ses, at diffraktogrammerne for de to mikrobølgeforsøg giver samme reflekser, men at MOFen produceret ved den nye metode har bredere reflekser, hvilket tyder på, at produktet består af mindre partikler eller er mindre krystallinsk. Det passer godt med, at produktet var vanskeligt at filtrere fra reaktionsblandingen (gav filterforstoppelse). Strukturen af MOFen blev bestemt ved enkrystal røntgendiffraktion på de meget små røde krystaller.



Gadolinium centeret i vores syntetiserede 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid MOF. Grøn = chlor, grå = platin, sort = carbon, rød = oxygen, turkis = gadolinium.

MOFen var opbygget af lag, hvor platin lå næsten over hverandre (Vinkel Pt-Pt-Pt = 165°).



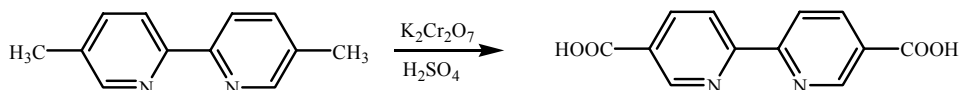
Gadolinium centeret i vores syntetiserede 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid MOF. Grøn = chlor, grå = platin, sort = carbon, rød = oxygen, turkis = gadolinium.

I øvrigt henvises til vedlagte indsendte manuskript for en mere uddybet diskussion af den producerede MOF.

Eksperimentelt

Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre

Forsøg 1 på syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre

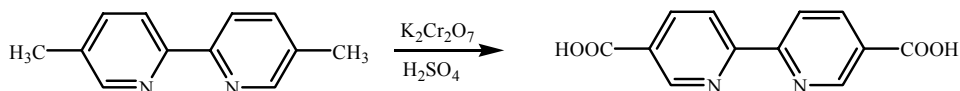


Metode fra reference 3 for 2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylsyre modificeret blev fulgt.

Til 125 ml 95 % svovlsyre blev der tilsat 5,08 g (27,6 mmol) 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin med god omrøring, og 24,3 g (82,6 mmol) kaliumdichromat blev tilsat langsomt over ca. 20 min. Hver gang temperaturen nåede 80 °C blev opløsningen kølet med is til cirka 65 °C. Omrøring blev fortsat indtil temperaturen var omkring 35 °C, hvorefter hele opløsningen blev hældt over cirka 800 ml isvand med ekstra ekstern køling. Efter alt isen var smeltet blev opløsningen centrifugeret. Dernæst blev stoffet vasket 5x med vand og 1x med acetone, og tørret ved 60 °C i vakuum (¹H-NMR bilag bipy 1a og b: (200 MHz, D₂O/NaOD) δ 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 8.12 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 2 H), 8.79 (d, J = 1.8 Hz, 2H). ¹³C{¹H} NMR bilag bipy 1c: (50 MHz, D₂O/NaOD, CD₃OD som reference) δ 122.8, 133.3, 139.6, 150.7, 156.7, 173.5. MS bilag bipy 1d: m/z 244 (M⁺). IR (KBr) bilag bipy 1e: 1686 (C=O), 1593 (arom C=C) cm⁻¹. Element analyse: beregnet: C:59.02; H:3.30; N:11.47 fået: C:58.40; H:3.11; N:10.92. Pulverrøntgen diffraktogrammer (λ=1,5406 Å): syntetiseret: bilag 1f, købt 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre: bilag 1g) udbytte 6,5 g (96 %) hvidt stof med let grøntone.

Forbindelsen blev forsøgt opløst og omkrystalliseret i vand, methanol, methanol med natrium og DMSO uden held. Derfor faldt det endelig valg af NMR solvent på deutoreret vand tilsat en lille klump natrium. Solventet skal gøres klar, inden forbindelsen tilsættes! Liganden kunne opløses i opløsninger af kaliumhydroxid og natriumhydroxid og fældes igen med saltsyre, men stoffet kom ud som meget små krystaller/amorft og var næsten umuligt at centrifugere eller filtrere fra opløsningen. Lidt acetone tilsat hjalp, men det var stadig meget små partikler/amorft stof.

Gentagne synteser af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre

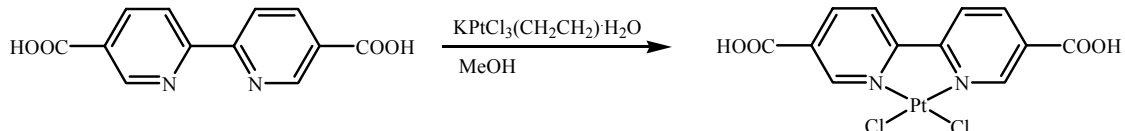


Ovenstående procedure blev udarbejdet gennem flere forsøg. Største problem under reaktionen var, at isvandet tænde op og vandet blev varmt, samt at produktet bestod af så små partikler, at det tættede alle typer filtre under frafiltrering og vask. Sidstnævnte blev løst ved at centrifugere produktet i stedet for at filtrere det. Dette gav også et bedre udbytte (indføring 1 og 2 i tabellen er ved filtrering, resten er ved centrifugering).

Forsøg	5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin	K ₂ Cr ₂ O ₇	Udbytte
1	5,08 g	24,8 g	5,10 g (82 %)
2	5,02 g	24,6 g	5,70 g (87 %)
3	5,20 g	25,0 g	6,34 g (92 %)
4	5,08 g	24,3 g	6,45 g (96 %)

Syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks

Forsøg 1 på syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks ved hjælp af Zeises salt:



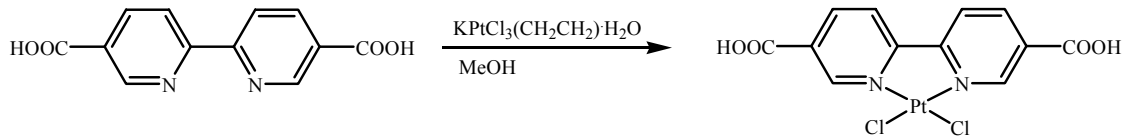
Standard metoden for kobling med Zeises salt blev benyttet, let modificeret (8).

100 mg (0,27 mmol) KPtCl₃(CH₂CH₂)₂H₂O blev opløst i 3,5 ml methanol og hertil blev tilsat 66 mg (0,27 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre. Den gul-hvide opslæmning blev omrørt i 5 min. før den blev opvarmet til reflux i 15 min, hvorefter den nu klare opløsning med gult bundfald stod til afkøling til rumtemperatur. Komplekset blev frafiltreret og vasket grundigt med 7 ml 0,15 M natriumhydroxid, hvilket gjorde stoffet rødt. Tørring under vakuum (¹H-NMR bilag bipy 2a og b: (500 MHz, D₂O/KOH) δ 8.27 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 8.58 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 2 H), 9.20 (d, J = 1.6 Hz, 2 H), ¹³C{¹H} NMR bilag bipy 2c: (126 MHz, D₂O/KOH) δ 126.4, 138.3, 142.2, 150.8, 160.5, 172.8. ¹⁹⁵Pt NMR bilag 2d (108 MHz, D₂O/KOH) δ -1831. Gradient HMQC: bilag bipy 2e

(500-126.4 MHz D₂O/KOH) δ_{H} - δ_{C} 9.20-150.8, 8.58-142.2, 8.27-126.4. MS bilag bipy 2f-i. IR (KBr) bilag bipy 2j: 3553, 1618, 1591, 1557, 1409, 1384 cm⁻¹. Element analyse: beregnet: C:28.25; H:1.58; Cl:13.90 N:5.49; O:12.54 fået (1): C:24.30; H:1.90; Cl:3.29; N:4.69; O:11.20. fået (2): C:25.14; H:1.96; N:3.06; O:12.60 (samme prøve indsendt 2 gange). TGA bilag bipy 2k) Udbytte: 123 mg (89 %) rødt pulver. Elementanalysen var noget usikker, men dette kan skyldes, at der var platin i forbindelsen, som kan påvirke en del af analyserne (se kapitel 5).

Det viser sig, at komplekset ikke kan opløses i fortyndet natriumhydroxid, men let i fortyndet kaliumhydroxid. Desuden opfører det sig lidt specielt: når reaktionen er tilendebragt, og reaktionsblandingen sugefiltreres bliver det ellers karrygule stof brunt. Ved så at vaske det med methanol, bliver det gult igen, og sådan kan det skifte farve frem og tilbage. Ved tilsætning af hydrogenperoxid til det gule stof bliver det også brunt og kan ligeledes regenereres med methanol. Når det er behandlet med fortyndet natriumhydroxid forsvinder denne egenskab. Stoffet kan i stedet for at vaske med natriumhydroxid, rengøres ved opløsning i 0.1 M kaliumhydroxid med efterfølgende kromatografering på silica-18 søjle (såkaldt omvendt fase) med vand. Komplekset gendannes ved tilsætning af saltsyre og vask med vand. Dette er analogt med reference 7. Ved henstand i vandig kaliumhydroxid omdannes komplekset til et andet kompleks (NMR bilag bipy 2l, ¹H-NMR (200 MHz, D₂O, KOH) bilag bipy 2m sammenlignet med bilag bipy 2n, bemærk: kalibreret efter D₂O/H₂O).

Gentagne synteser af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks ved hjælp af Zeises salt



Syntesen blev gennemført flere gange for at optimere betingelserne, sådan at der på

kortest mulig, tid kunne produceres højest muligt udbytte.

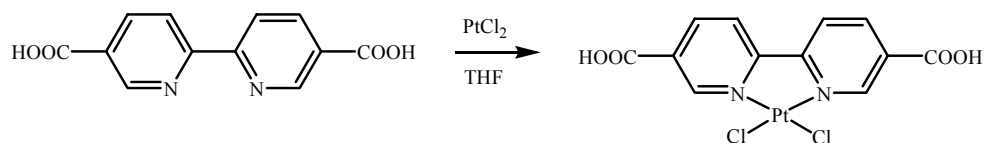
Forsøg	Ligand	Zeissalt	Temperatur	Reaktionstid	Udbytte
1	70 mg	100 mg	20 °C	3 dage	123 mg (89 %)
2	70 mg	100 mg	20 °C	2 dage	114 mg (83 %)
3	128 mg	100 mg	50 °C	3 timer	100 mg (73 %)
4	66 mg	100 mg	Reflux	15 min	123 mg (89 %)
5	67 mg	103 mg	Reflux	15 min	112 mg (80 %)
6	72 mg	102 mg	Reflux	15 min	123 mg (87 %)

Solventet var cirka 3,5ml methanol i alle forsøgene.

Pulver røntgendiffraktions forsøg med 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks

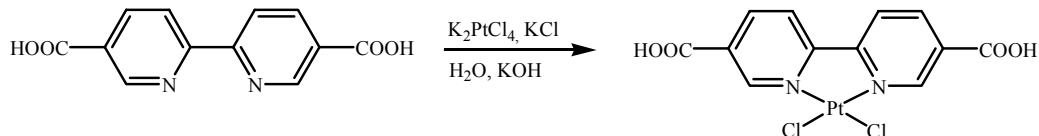
Der blev optaget et pulverrøntgendiffraktogram af det fremstillede kompleks, og det var så godt, at vi kunne raffinere det og bestemme strukturen samt pakningsmønsteret for komplekset (Pulverrøntgendiffraktogram og Rietveld raffinering: bilag bipy 3a-g). For at få en ide om pulverets struktur blev der taget SEM billeder af komplekset (bilag bipy 3h)

Forsøg 1 på syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks ved hjælp af PtCl₂



100 mg (0,38 mmol) PtCl₂ og 100 mg (0,41 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre blev placeret i en kolbe og vasket med argon. 30 ml tør THF blev tilsat og opslæmningen blev omrørt i 48 timer ved 50 °C. Efter nedkøling til stuetemperatur blev stoffet filtreret og tørret under vakuum (¹H-NMR bilag bipy 4a og b: (200 MHz, DMSO-d₆)) udbytte 94 mg (51 %). Produktet var urent ifølge NMR.

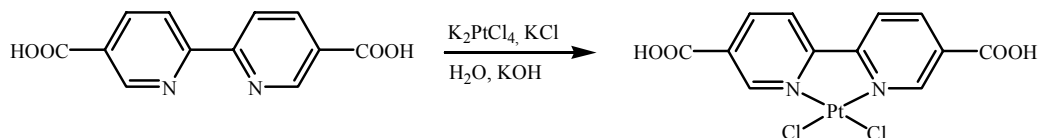
Forsøg 1 på syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks ved hjælp af K₂PtCl₄



Metode fra reference 7 for 2,2'-bipyridin-4,4'-dicarboxylsyre blev fulgt.

299 mg (1,22 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre blev opslæmmet i 50ml vand og 0,1 M KOH tildryppet indtil pH = 8. 485 mg (1,17 mmol) K₂PtCl₄ og 309 mg KCl blev tilsat. Opløsningen blev refluxet i 4 timer, kølet til stuetemperatur og komplekset blev forsøgt udfældet med 0,1 M saltsyre. Desværre kommer det ud som sort amorft stof/meget små partikler. Det blev forsøgt opløst med 0,1 M KOH, og fældet med 0,1 M saltsyre igen. Blev først rødbrun og så sort. Stoffet blev centrifugeret og vasket med 0,1 M NaOH som gjorde stoffet rødt, før det blev tørret under vakuum. NMRet var magen til det for reaktionen med Zeises salt (bilag bipy 2a). Udbytte 209 mg (35 %)

Forsøg 2 på syntese af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks ved hjælp af K₂PtCl₄



Overstående metode blev brugt med følgende ændringer: 147 mg (0,60 mmol) 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, 28 ml vand, 18,5 ml, 0,1 M KOH, 267 mg (0,64 mmol) K₂PtCl₄ og 168 mg KCl blev brugt. NMR som efter kobling med Zeises salt (bilag bipy 2a) Udbytte 129 mg (42 %).

Der var en del problemer i disse synteser med at stoffet fældede ud som sort amorft stof/meget små partikler, som var vanskelige at centrifugere fra opløsningen.

MOF synteser med bipyridiner

Her blev der gjort meget forskelligt i gruppen, både med 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre liganden og dens platindichlorid-komplex. Generelt blev MOFerne produceret ved at blande 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre, K_2PtCl_4 (eventuelt bare 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid kompleks) og et salt af et muligt koordinationsmetal ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O \dots$) i et solvent (vand, DMF, alkohol...), for så at opvarme blandingen til omkring solventets kogepunkt i lukket beholder i 12 til 48 timer. Derefter blev blandingerne filtreret og et eventuelt fast stof vasket med solventet og tørret. Første identifikation blev foretaget med pulverrøntgendiffraktion, som kunne vise, om produkterne var krystallinske, og om der var noget tilbage af udgangsstofferne. Vi var i udgangspunktet kun interesseret i krystallinske systemer, hvorfor amorf faser blev forkastet som mislykkede forsøg. Flere hundrede af ovenstående forsøg har været udført af gruppen, men desværre kun med begrænset succes.

Fordi det er gruppen, som har arbejdet sammen om det, henviser jeg til vedlagte indsendte manuskript, som omhandler gruppens indtil nu mest succesfulde syntetiserede og karakteriserede MOF.

Referencer

- 1 Kai Chung Szeto; Hovedoppgave for cand. scient.-graden: Konstruksjon, syntese og karakterisering av nye koordinasjonspolymerer med potensielle katalytiske aktive seter, **2004**, UiO
- 2 Sigma-Aldrich januar 2006
- 3 Oki *et al*; Synt. Comm, **1995**, 25(24), 4093
- 4 F. H. Case; J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 2574
- 5 Fokke Venema *et al.*, Chem. Eur. J. **1998**, 4, 11, 2237
- 6 Solid State Chemistry and its Applications; Anthony R. West, **1984**, ISBN: 0-471-90337-9, s174
- 7 Ashraful Islam *et al.*, Inorg. Chem. **2001**, 40, 5371
- 8 Intern email i Tilset gruppen fra Lars Johansson
- 9 ^{195}Pt -NMR er under studier og katalogisering af Martin Lersch i Tilset-gruppen. Intern samtale med ham.

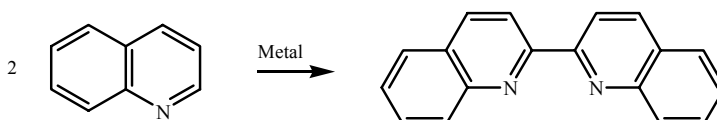
KAPITEL 8

Biquinoliner

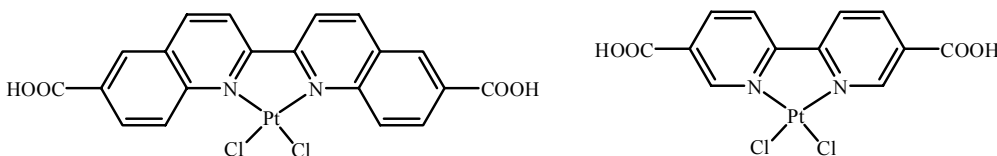
Introduktion

Biquinoliner er meget nært beslægtet med bipyridiner, bare med to quinolin systemer bundet sammen i stedet for to pyridiner. På grund af at de har to ekstra benzenringe indbygget i forhold til bipyridinerne, vil de, som organiske linkere i MOF systemer, kunne give strukturer med større afstand mellem koordinationsmetallerne og dermed mulighed for større porer end i de tilsvarende bipyridinsystemer.

Syntesemetoden for at lave biquinoliner er ligesom for bipyridinerne en metalkobling mellem to quinoliner:



Der var et ønske om at lave biquinoliner, hvor to carboxylsyregrupper sad lineært i forhold til hinanden, det vil sige i hver ende af linkerkomplekset, sådan at linkerens blev mest mulig lig bipyridinlinkeren

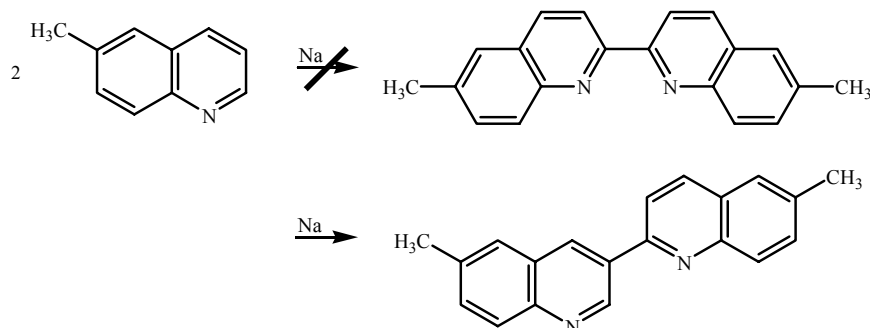


Biquinolin og bipyridin linkerne

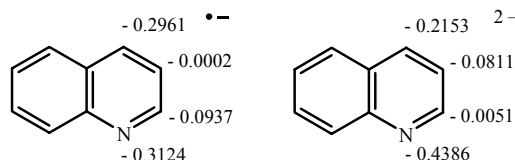
Forsøg på syntese af 6,6'-dimethyl-2,2'-biquinolin

I litteraturen er der beskrevet flere metoder til at fremstille biquinoliner ved forskellige metalkoblinger. Der blev valgt en, som kun krævede natrium metal, der er let tilgængeligt. For ikke at få utilsigtede bireaktioner med carboxylsyregrupperne på

quinolinerne, og fordi jeg havde god erfaring med oxidation af metylgrupper på aromatiske systemer (se synteserne med bipyridin), blev følgende syntese valgt (1):



Desværre gav reaktionen et produkt, hvis ^1H -NMR var mere kompliceret, end det der ville forventes af en symmetrisk forbindelse. Det viste sig, at natriumkobling af quinoliner giver 2,3'-biquinoliner og ikke de ønskede 2,2'-biquinoliner, men sidstnævnte kan fremstilles ved hjælp af kobling med calcium metal (2), dog i ringe udbytte (5 % med 6-methylquinolin). Forskellen i produktfordelingerne ligger naturligt nok i mekanismerne: hvor calcium kun kan fjerne en elektron fra quinolin, kan natrium fjerne to (3). Det giver betydelige forskelle i ladningsdensiteten, mellem α - og β -carbonerne i quinolinen:



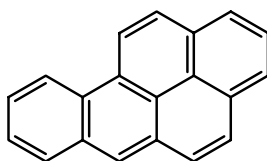
Ladningsdensitet på negativt ladede quinoliner (3)

Af steriske grunde er det ikke nitrogenerne og γ -carbonerne, der reagerer i quinolinanionerne, og det bliver derfor enten alfa eller beta carbonet som angriber i et nukleofilt angreb på et sekundært quinolin molekyle. Dette vil netop give 2,2' isomerer for reaktionen med calcium metal og 2,3' isomerer med natrium som koblingsmetal, for det er selvfølgelig det carbon med størst ladningsdensitet som angriber det sekundære, neutrale quinolinmolekyle.

koblingsproduktet var tydeligvist 2,3' isomerer og mine NMR data stemmer overens med litteraturværdierne (4).

For at syntetisere 2,2' isomerer må der benyttes helt andre metaller, dog uden udbyttet bliver særligt højt. Carey og Sasse fik op til 28 % udbytte med rhodium på carbon (5).

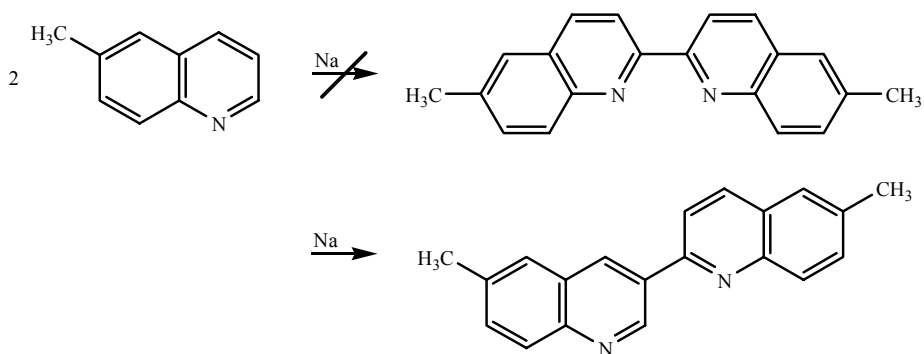
Det blev bestemt ikke at fortsætte med koblingsforsøgene af flere grunde: Vi fandt ud af i gruppen, at der var store problemer med interpenetrering og stabiliteten af MOFerne ved overgang til længere linkermolekyler (Yaghis MOFer blev ustabile allerede ved overgang fra terephthalsyre til biphenyl-4,4'-dicarboxylsyre). Desuden er der en sikkerhedsrisiko forbundet med at arbejde med polyaromatiske forbindelser, idet de kan være ekstremt kræftfremkaldende. Et eksempel er benzo(a)pyren, som er et af de mest kræftfremkaldende stoffer, som kendes, og som bruges når der skal introduceres kræftmutationer i forsøgsdyr ved kliniske forsøg.



Benzo(a)pyren

Eksperimentelt

Forsøg på syntese af 6,6'-dimethyl-2,2'-biquinolin, som gav 6,6'-dimethyl-2,3'-biquinolin



Syntesemetode fra reference 1 blev brugt, men med modificeret oparbejdning.

3,5 g (3,3 ml 24 mmol) 6-methylquinolin og 770 mg (33 mmol) friskskåret natrium blev opvarmet til 100 °C i 2 timer under argon, for så at varmes yderligere op 155 °C i 8 timer. Den fremkomne brun-sortede nedkølede masse blev tilsat 20 ml ether efter afkøling, hvilket gjorde den fast. Blandingen blev filtreret og den faste masse blev tilsat 25 ml ethanol, hvilket gjorde at tilbageværende natrium metal flød ovenpå. De største natriumklumper

blev fjernet manuelt, mens resten fik lov at reagere med ethanolen. Efter 2 timer blev blandingen filtreret og bundfaldet blev vasket med ether og blev tørret under vakuum. ^1H -NMR viste, at stoffet ikke var rent. En omkrystallisation i toluen blev forsøgt uden held. Det viste sig, at stoffet var stærkt flouriserende i chloroform, samt når det blev tørret ind fra en chloroform opløsning.

Et flashkromatografi system blev forsøgt fundet: på silica TLC plader blev stoffet stærkt rødt, på neutral alumina TLC plader blev det lyst rødt. Stoffet blev sat på en neutral alumina søjle med chloroform og blev filtreret igennem med 10 % ethylacetat i hexan. Alle fraktionerne var gult flouriserende, når de kom ud, men mistede denne egenskab efter lidt tid. Hovedfraktionen blev filtreret på samme måde endnu en gang og hovedfraktionen herfra blev tørret til et let gulligt pulver. Ved opløsning af denne fraktion i chloroform fremkom en lilla flouriserende opløsning, som beholdt denne egenskab i flere uger. Produkt (^1H -NMR bilag biqu 1a og b: (200 MHz, CDCl_3) δ 2.6 (s, 6 H), 7.6 (mp, 3 H), 7.7 (s, 1 H), 8.0 (t, 1 H), 8.1 (t, 2 H), 8.2 (t, 1 H), 8.8 (d, 1 H), 9.6 (d, 1 H) udbytte 0,92 gram (27 %). NMR er i overensstemmelse med reference 4 hvor den totale tilordning også findes.

Referencer

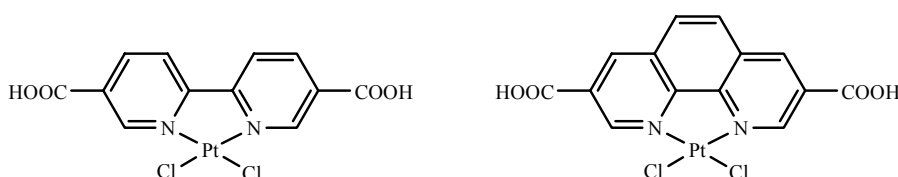
- 1 E. J. V. Conolly, J. Chem. Soc. **1925**, 127, 2083
- 2 A. G. Osborne *et al.*, J. Chem. Res. (S), **1989**, s 388
- 3 A. V. Aksenov *et al.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **1992**, s 759
- 4 A. G. Osborne *et al.*, Magnetic Resonance in Chem., **1989**, 27, 4
- 5 J. C. Carey *et al.*, Aust. J. Chem., **1968**, 21, 207

KAPITEL 9

Phenanthroliner

Introduktion

En naturlig fortsættelse på projektet med 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre er at kigge på det tilsvarende phenanthrolin system:

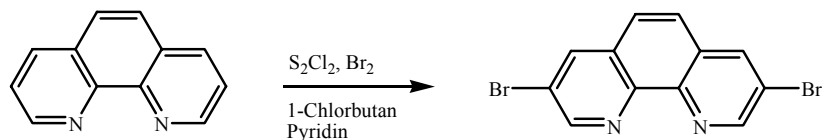


Forskellen mellem de to ligander ligger både i steriske og elektroniske forhold. I bipyridin er der (næsten) fri rotation mellem de to pyridinringe når, ikke liganden er bundet til metal, men det ikke er tilfældet for phenanthrolin. I komplekst bundet bipyridin er pyridinringene normalt roteret en lille smule i forhold til hinanden omkring enkeltbindingen mellem dem. Phenanthrolin har en ekstra benzenring og med den et samlet pi-system for de to pyridin ringe. Dette gør phenanthrolins kemi nærmere quinolins, idet der nu er mulighed for elektrondonation fra benzenringen til de to pyridinringe og direkte elektrofil substitution på selve benzenringen.

Syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin

Der er flere mulige synteseveje for at lave det nævnte phenanthrolin system. Desværre er der ingen 3,8 substituerede phenanthroliner kommercielt tilgængeligt, men det er muligt at syntetisere dem. Ved at starte fra 1,10-phenanthrolin selv, kan det 3,8- dibromerede derivat fremstilles (1, 2). To forskellige metoder blev forsøgt, men den ene gav absolut intet produkt. Det virkede som om der var en fejl i synteseforskriften, for forholdet mellem solventmængde og kolbestørrelse var helt forkert (20ml solvent i en 250 ml kolbe (2)).

Den anden metode gav udbytte, men oparbejdningen af produktet, så det blev helt rent, var praktisk talt umuligt.



Der er blevet lagt meget tid i at forsøge at få stoffet helt rent. Syntesen alene er blevet gennemført 6 gange af mig og flere gange af andre i Tilset-gruppen.

Forsøg	1,10-Phenanthrolin	Produkt	Hovedfraktionens renhed iflg. NMR
1	1.0 g	0.38 g (20 %)	-
2	1.0 g	0.45 g (24 %)	81 %
3	5.0 g	1.8 g (19 %)	88 %
4	5.0 g	4.1 g (44 %)	81 %
5	5.0 g	3.9 g (42 %)	75 %
6	10.0 g	10.3 g (55 %)	83 %

Syntesen og oparbejdningen blev gennemført, som det stod beskrevet i originalartiklen. Den eneste ændring der blev gjort var, at jeg oparbejdede hele reaktionsblandingen, hvor de i artiklen kun oparbejdede bundfaldet. Forskellen for mig var et væsentlig større udbytte. Forsøg 1-3 er uden oparbejdning af væsken over bundfaldet og 4-6 er med. Efter oparbejdningen som var beskrevet i artiklen, blev produktet rensat ved flashkromatografi (silica, kloroform), og det er hovedfraktionernes udbytte og renhed herfra, der er gengivet i tabellen.

Renheden er beregnet ud fra ^1H -NMR, og de absolutte tal er ikke helt præcise. Det skyldes, at urenhedens struktur ikke er bestemt (det er den samme i alle reaktionerne), og at synteseproduktet er for dårligt opløseligt i kloroform, til at spektrene bliver rigtig gode. I litteraturen er der flere steder angivet, at urenheden nok er en tribromeret phenanthrolin (for eksempel reference 3), hvilket understøttes af et massespektrum optaget af produktet. Det viser en massetop ved $m/z = 338$ svarende til det dibromerede produkt og med et isotopmønster, der passer til dette. Desuden er der en massetop ved $m/z = 416$, hvilket svarer til det tribromerede produkt, og isotopmønsteret stemmer også overens med dette.

Mange forskellige oprensningsmetoder blev forsøgt for at få et renere produkt. Ved gentagne flashkromatograferinger (silica og kloroform) gik det an at få 1-4 % af stoffet helt rent, men hovedfraktionen var altid kun cirka 80 % ren. Det blev forsøgt at flashkromatografere med forskellige partikkelstørrelser silica, med neutral alumina, med kloroform som eluent og med dichlormethan som eluent. Desuden blev der eksperimenteret med forskellige søjlelængder og tykkelser og med oprensning på autoflashmaster med UV detektor. Det bedste system viste sig at være tør dichlormethan som eluent og neutral alumina som stationærfase. Det gav en hovedfraktion med en renhed på cirka 97 %. Det er dog ikke bare mig og min gruppe, der har haft problemer med at få produktet helt rent, for flere artikler beskriver problemer med at rengøre bromerede phenanthrolin derivater med flashkromatografi (eksempelvis reference 3).

Det virker som om, der først og fremmest er et problem ved påsætning af stoffet på flashsøjlen, for det kræver relativt meget solvent for at blive opløst, og dermed en relativ tyk søjle for at give smalle nok bånd for at få bare lidt separation. En så bred søjle giver så problemer med, at noget stof bliver siddende på søjlen, og at der skal bruges enorme mængder eluent. Det er også problematisk med længden på søjlen, for hvis den er for kort, bliver der ikke separation, og hvis den er for lang, overlapper båndene så meget, at der heller ikke vil være separation.

Der blev også benyttet andre oprensningsmetoder end flashkromatografi. Produktet blev forsøgt omkrystalliseret i 1,2-dichlorethan, 1,1,2,2-tetrachlorethan, tert-butylether og DMF, uden at det blev mærkbart renere (ifølge NMR). Stoffet var efter syntesen gulligt, og denne gullige farve var noget, der ikke viste sig på ^1H -NMR, men som kunne fjernes ved at vaske med meget lidt kold kloroform. Det rene produkt var helt hvidt. Sublimering blev også forsøgt, men ligeledes uden tilfredsstillende resultat.

Hvis hele urenheden var tribromeret phenanthrolin, så skulle det være muligt at fælde det dibromerede produkt selektivt, på grund af de to derivaters forskellige pK_B . Det blev forsøgt gjort med hydrogenchlorid i ether (3), men stoffet blev ikke renere og fældningen var ufuldstændig.

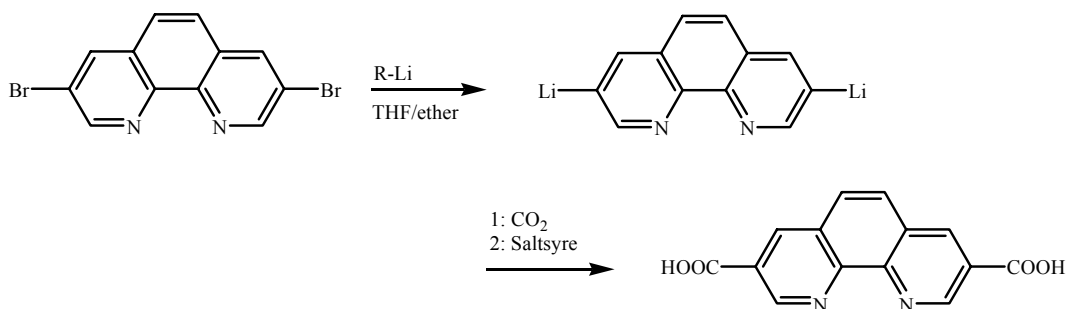
Til slut blev det opgivet at få 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin mere end 97 % ren. Dette var et udgangsstof, så håbet var, at de uønskede sideprodukter kunne fjernes efter senere reaktionstrin. Det positive ved forbindelsen er, at det er den eneste, jeg har arbejdet med, som har været nogenlunde opløselig i ikke alt for viskøse og polære solventer. Desværre var det alligevel ikke opløseligt nok til at give gode NMR spektraler, men det er et rigtig

godt udgangspunkt til at substituere forskellige grupper ind i 3 og 8 stilling på 1,10-phenanthrolin, for halogenfunktionaliteten kan ændres til mange forskellige funktionellegrupper (se kapitel 4).

Lithierings reaktioner med 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin

Det mest nærliggende var, at lade 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin reagere med magnesiumpulver for at få et Grignard reagens, der kunne reageres med tør is. Det viste sig dog, at det ikke er muligt at lave grignard reagenser med quinoliner (4 og referencer der i), hvorfor sandsynligheden for, at kunne gøre det med phenanthrolin var meget lille.

I heterocycliske systemer bruges normalt lithiumreagenser i stedet for magnesium (se kapitel 4).



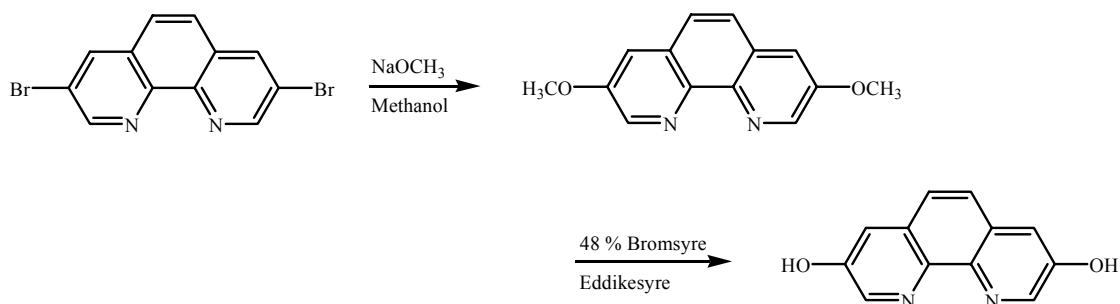
Standard reagenset her er butyllithium og en reaktion mellem dette og 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev forsøgt efter en analog metode for 3-bromquinolin (4). Reaktionen blev gennemført flere gange, men NMR af produkterne viste kun ureageret udgangsstof. Det kan skyldes, at den benyttede butyllithium var af ældre dato.

Et stort problem med butyllithium er, at den er meget basisk og ikke særlig selektiv, og dermed kan give en del biprodukter (se kap 4). Som mildere lithierings reagenser findes phenyl- og tert-butyllithium. Sidstnævnte blev brugt i reference 5 til at omdanne 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin til 3,8-bis(thioacetyl)-1,10-phenanthrolin, dog med et udbytte på kun 12 %. Syntesemetoden herfra blev fulgt nøjagtigt, blot med tør is som reagens i stedet for svovl, men kun ureageret stof kunne opserveres på NMR efter forsøget. Til slut blev phenyllithium prøvet og det gav den ønskede 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre

i et udbytte på 42 %. Produktet blev kun identificeret med ^1H -NMR, for stoffet havde et så højt smeltepunkt og så dårlig opløselighed, at det ikke var egnet for MS. Det er muligt at butyl og tert-butyllithium reagenserne var dårlige, siden de ikke gav hverken produkt eller biprodukter.

Nukleofil substitution på 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin med methanoat

Hydroxygrupper ville muligvis også kunne bruges som sekundære koordinations steder til opbygningen af MOFer, og det er muligt, ved nukleofilsubstitution på 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin, at indføre disse grupper. Det kan desværre ikke gøres direkte, men ved først at lave dietheren og så hydrolysere den (3).



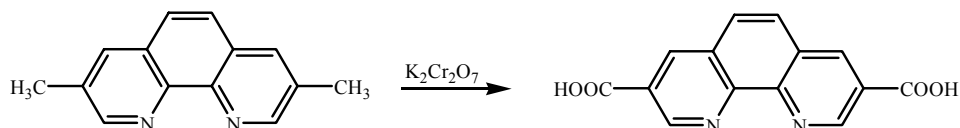
3 og 8 positionerne i 1,10-phenanthrolin er ikke aktiveret for nukleofilsubstitution (se kapitel 4), men kan alligevel indgå i en sådan. Ved at følge syntesebeskrivelsen i reference 3 blev dimethoxy-phenanthrolinen syntetiseret, men den var desværre meget forurenset og i et meget lille udbytte. Den eneste forskel mellem litteratursyntesen, og det jeg gjorde, var, at jeg lavede natriummethanoat udfra metallisk natrium og methanol, mens originalforskriften brugte natriumhydrid i mineralolie. Dette skulle ikke gøre nogen anden forskel, end at min natriummethanoat ikke var forurenset med olie.

Fordi denne substitutionsreaktion ikke umiddelbart gav det ønskede rene produkt i et godt udbytte, og fordi vi egentlig var ude efter dicarboxylsyren, blev der ikke gjort store forsøg på at optimere reaktionen. Desuden ville vi forvente, at dihydroxy phenanthrolinen ville binde for stærkt til sit sekundære koordinations metal, sådan at der ville blive problemer med den under MOF opbygningen (MOF syntesen vil sandsynligvis kræve, at

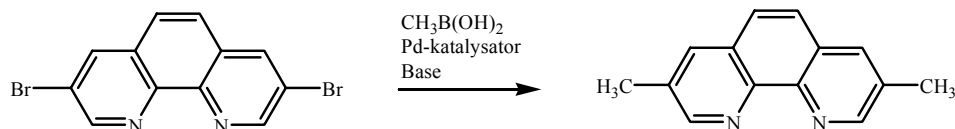
koordinationen til sekundærmetallet er så svag, at den kan dannes og brydes flere gange under synteseomstændighederne – se kapitel 3)

Syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin

Ved oxidation af aromatiske alkylgrupper kan der syntetiseres carboxylsyregrupper. Det havde jeg god erfaring med for bipyridinsystemet, og det burde også lade sig gøre på phenanthrolinsystemet.



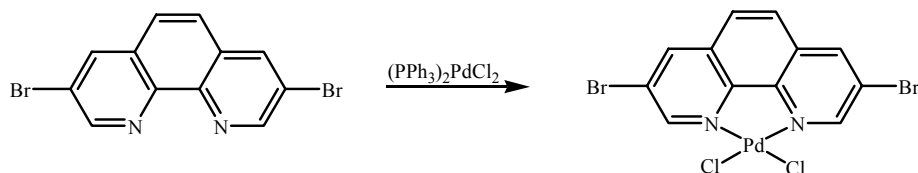
Ved at benytte 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin skulle det være muligt at lave 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin med en metalkobling. Det blev forsøgt gjort ved en Suzuki-kobling (se kapitel 4) med methylborsyre som methylendonoren.



Flere forskellige forsøgsomstændigheder blev forsøgt, men uden betydelig omsætning selv efter 3 døgn ved 100 °C. Der blev benyttet to forskellige katalysatorer:

bis(triphenylphosphin)-palladium(II)-chlorid og tetrakis(triphenylphosphin)-palladium. For den første katalysator blev opløsningen helt sort i løbet af den første halve time af forsøget. Dette er nok katalysatoren, som har dekomponeret, selvom de i reference artiklen brugte netop disse forsøgsomstændigheder (6). Forskellen mellem litteratur systemet, som baserer sig på et pyridinderivat, og mit, er at phenanthrolin har mulighed

for at lave palladiumkomplekser med katalysatoren, og det er ikke sikkert, at dette kompleks er stabilt under forsøgsomstændighederne.



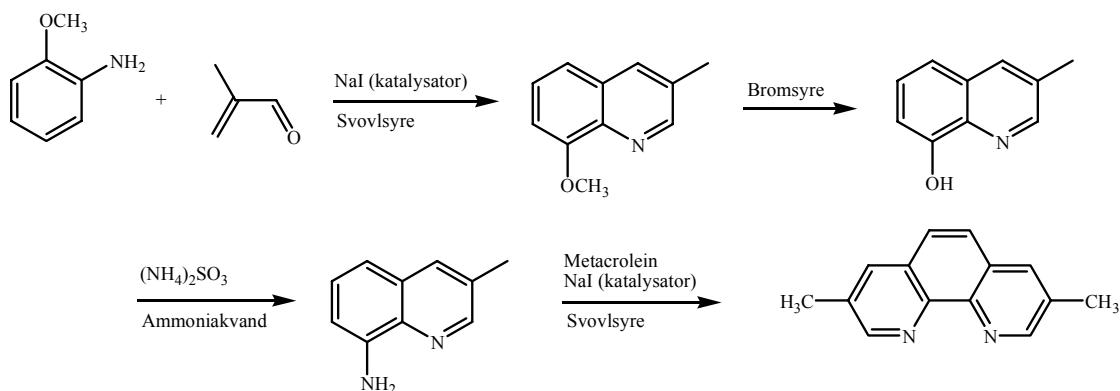
Eksempel på dannelsen af et palladiumkomplex

Der er dog gjort Suzuki-kobliger på 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin tidligere (7), og her blev benyttet tetrakis(triphenylphosphin)-palladium som katalysator, boresteren i stedet for borsyren af koblingsreagenset og bariumhydroxid i vand i stedet for kaliumkarbonat som base. Disse forsøgsomstændigheder blev også forsøgt, men uden nogen reaktion kunne detekteres. Idet tetrakis(triphenylphosphin)-palladiet var ganske brun, blev det antaget, at den var dekomponeret i en sådan grad, at den ikke virkede som katalysator længere.

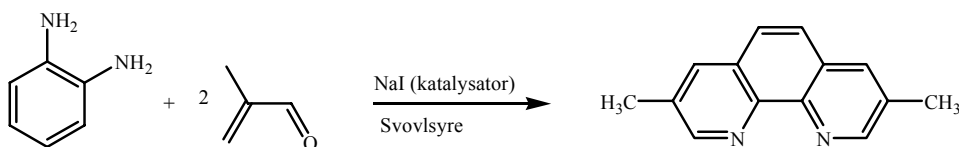
Det er ganske let at fremstille tetrakis(triphenylphosphin)-palladium ud fra palladium(II)-chlorid, og det blev gjort. Desværre var vi ikke opmærksomme på, hvor luftfølsom denne katalysator er, så under oprensningen blev den udsat for så meget luft, at den sandsynligvis blev deaktiveret. Gentagne forsøg på omkrystallisering og vask gav ikke forbindelsen den lysegule farve, den skal have. Dog har det ikke været forsøgt at lave koblingsreaktioner med den, så det er muligt at den virker.

Der findes andre måder at fremstille 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin på. En mulighed er ved kondensation, en såkaldt Skraup syntese (se kapitel 4). Disse synteser giver normalt ikke særligt gode udbytter og gerne flere forskellige produkter (se for eksempel reference 8).

Ved at starte fra ortho-anisidin er det rapporteret muligt at fremstille 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin (9).



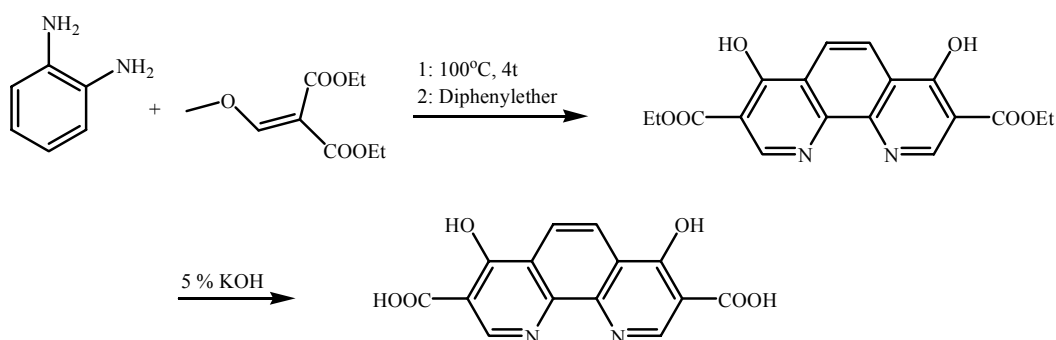
De to første trin af denne reaktion blev gennemført og den ønskede quinolin fremstillet, dog var denne ikke ren. Fordi metacrolein er et ganske kostbart og følsomt reagens (tåler ikke lys, luft og varme) blev det besluttet at forsøge at lave 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin direkte ud fra ortho-diaminobenzen i stedet.



Dette gav dog ingen quinolin eller phenanthrolinderivater. For at teste metoden blev reaktionen også gennemført med den noget billigere metyl-acrylsyre som reaktant i en større skala. Der blev heller ikke observeret quinolin eller phenanthrolin signaler i NMR efter denne reaktion.

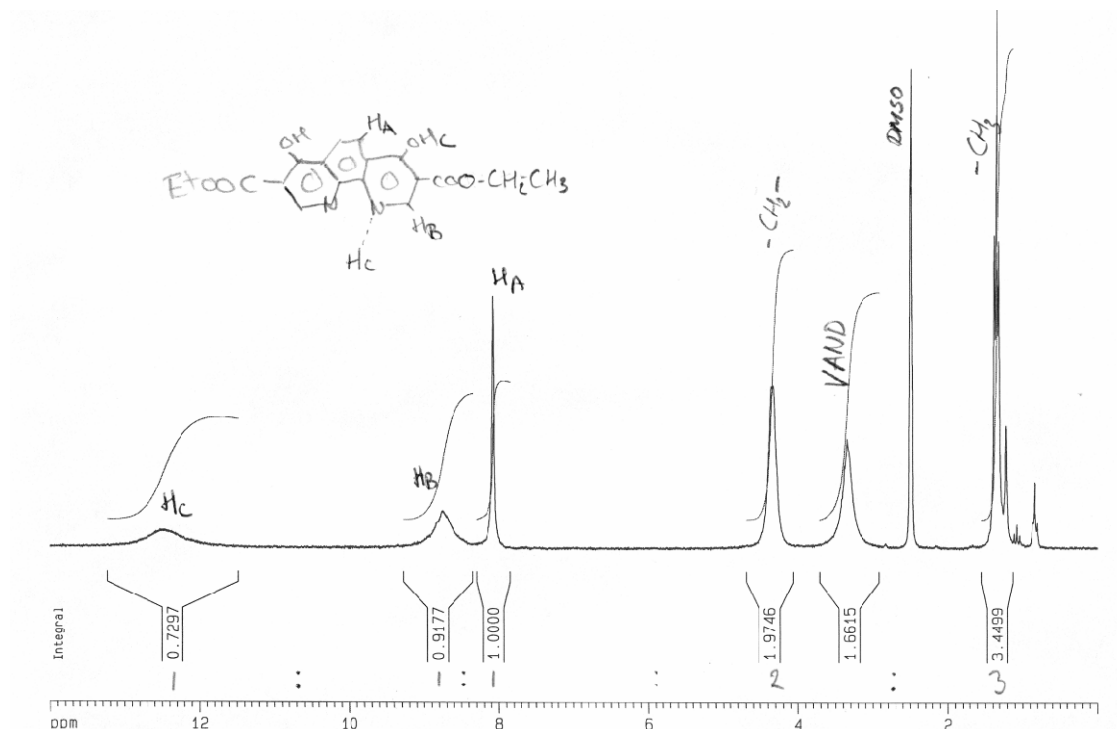
Syntese af 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin

Der er tilgang til en 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre, nemlig 4,7-dihydroxy derivatet. Det fremstilles ved en Skraup syntese fra ethoxymethylenmalonsyre ethylester (10).

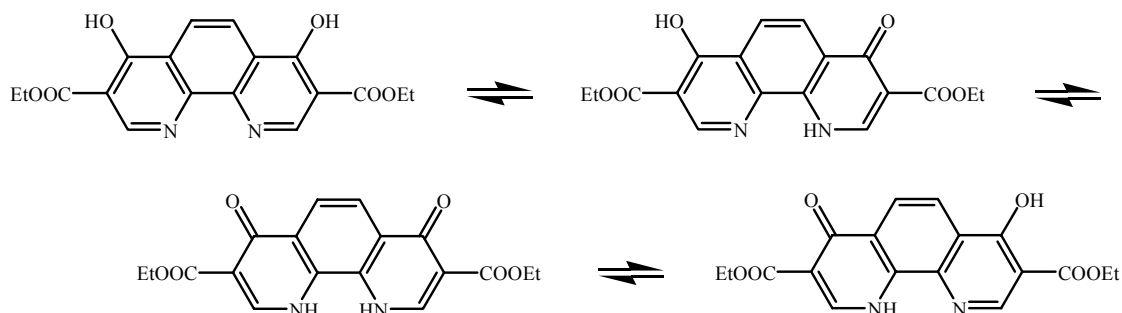


Alle udgangsstofferne er billige, så denne syntese kan laves i flere hundrede grams skala, hvilket giver helt andre muligheder end de forgående synteser. Første trin er en simpelt substitutions reaktion, hvorefter produktet herfra varmes og derved kondenserer til diethylesteren af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin. Denne kondensation er traditionelt gjort i diphenylether, hvilket gav en del problemer. Ren diphenylether har et smeltepunkt på 30 °C, så solventet er fast ved rumtemperatur! Lugten af etheren er heller ikke god og hænger sig i alting, så den kan lugtes uger efter, den har været i brug. Efter kondensationen var færdig skulle opløsningen nedkøles og det gjorde altid, at diphenyletheren blev fast, hvilket var et stort problem. Ved at koge hele blandingen i heptan kunne udkrystalliseringen af diesteren dog startes. Det blev forsøgt at bruge parafinvoks som solvent i stedet, men uden succes.

^1H -NMR spektret af den færdig kondenserede forbindelse er lidt specielt, for i DMSO mangler den forventede opsplnitning af CH_2 signalet fra estergruppen.

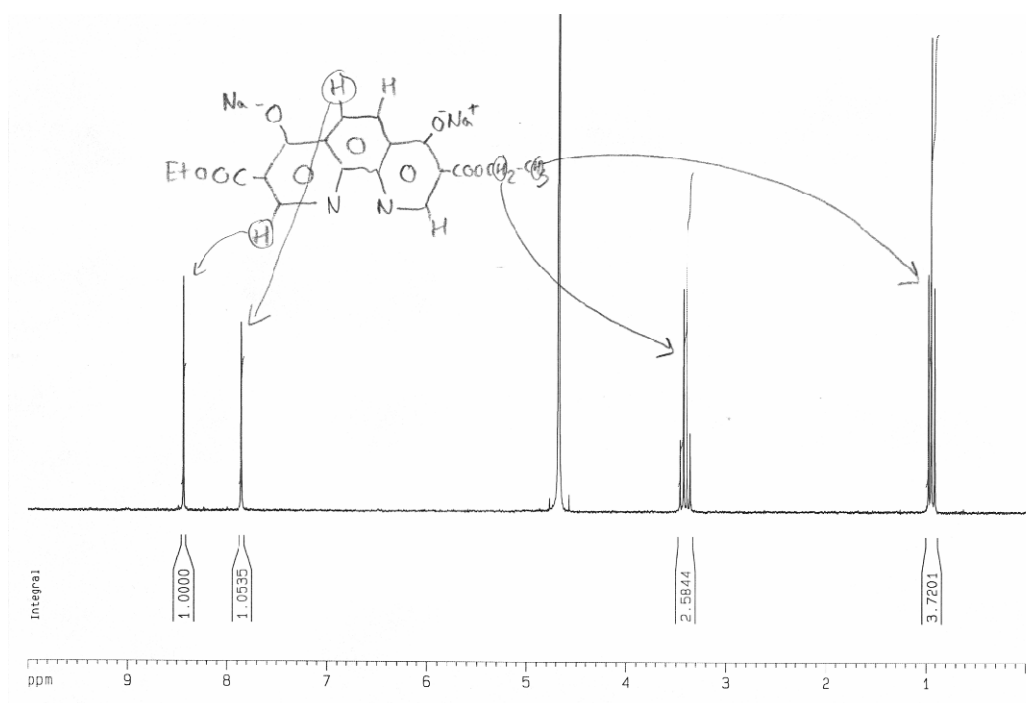


Desuden er alle signalerne undtagen det for estermethylgruppen brede. Dette skyldes sandsynligvis at pyridinringene både kan findes som en oxo og en hydroxy form og et mere korrekt navn for 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin er nok 1,4,7,10-tetrahydro-3,8-dicarboethoxy-1,10-phenanthrolin-4,7-dion for hydroxygrupper i 2 og 4 position i pyridinringe findes normalt i deres oxo form. (se kap 4).



Når denne reaktion går frem og tilbage hele tiden, med en hastighed som er på samme tidsskala som NMR spektrometerets optagstid, så vil signalerne for alle protoner nær pyridinringene være som brede. Dette skyldes at forbindelsen veksler så hurtigt mellem

de fire strukturer, at NMR spektrometeret kun ser gennemsnittet af alle fire tautomerer. Det ses i ^1H -NMR spektret af forbindelsen i DMSO, at proton signalet fra metylgrupperne som forventet ses som en triplet. Dette skyldes at de er så langt væk fra pyridinringene, at de har samme resonansfrekvens for de fire tautomerer. På samme måde er protonerne på benzenringen meget lidt påvirket af tautomerien, så de giver et rimeligt skarpt signal. For at undersøge denne type kemi på NMR, køles eller varmes prøven normalt. Idet solventet her er DMSO, som har et smeltepunkt på 19°C , er det ikke muligt at køle på den. Jeg valgte i stedet for at opløse forbindelsen i deutereret vand tilsat lidt natrium metal, sådan at jeg effektivt fik lavet dianionen af phenanthrolin forbindelsen.



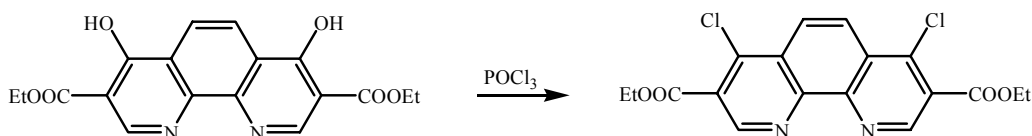
Dette gav et meget pænt spektrum med den forventede opsplitning af ethylsignalet fra esterfunktionaliteten og ligeledes et skarpt signal for protonerne i 2 og 9 stilling.

3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin blev lavet ved basisk hydrolyse af diethylesteren i godt udbytte (84 og 89 %). Syren kunne omkrystalliseres i DMSO til fine 3 cm lange farveløse nålekrytaller. ^1H -NMR af syren i DMSO er ikke så værdifuldt, for det viser kun to singletter for de to protoner direkte på phenanthrolinsystemet. Det blev forsøgt at optage ^{13}C -NMR spektrum, men selv med 4096 scan på DPX300 NMR spektrografen gav det kun 3 signaler. Disse stemte overens med litteratur værdier (11).

Det havde været muligt at få et bedre spektrum ved at køre optagelsen ved en højere temperatur, men med det rene ^1H -NMR og de 3 signaler i ^{13}C -NMR blev forbindelsen betragtet som ren og identificeret.

Syntese af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin

For at imødegå problemet med at 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin og den tilsvarende syre sandsynligvis fandtes på oxo-form, og dermed med phenanthrolin nitrogenerne spærret for koordination til platin, blev 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy-1,10-phenanthrolin fremstillet. Det blev gjort ved at reagere dihydroxyesteren med phosphoroxychlorid (12).

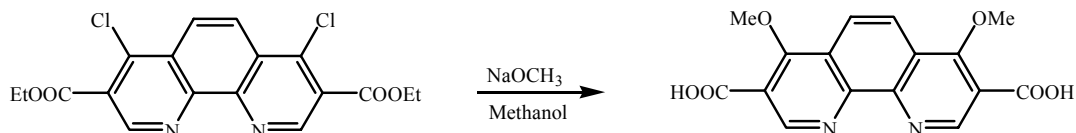


Første gang syntesen blev gennemført, blev litteraturmetoden fulgt slavisk. Dette resulterede i et relativt dårligt udbytte (30 %) og en påkrævet oprensning ved flashkromatografi. Ved at opretholde en lav temperaturen ved hydrolyse af ureageret phosphoroxychlorid fik jeg 91 % udbytte uden det var nødvendigt med anden oparbejdning end vask med vand.

Hydrolyse af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin

Der blev gjort et par forsøg på at hydrolysere 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy-1,10-phenanthrolin med kaliumhydroxid i vand og det lykkedes at få fjernet esterfunktionaliteten. Desværre fremkom der også flere andre produkter, og det var ikke udmiddelbart muligt at adskille dem. Desuden virkede det som om, at esteren også blev hydrolyseret under betingelser, som egentlig skulle tilsigte en transesterfisering, nemlig reflux i methanol med methanoat.

Her kunne det desuden se ud, som om der skete en nukleofilsubstitution af chlor, for der var både protonsignaler for methoxy gruppe og for carboxylsyregruppe.



Dette kan jeg dog ikke være helt sikker på, for der var også andre produkter og jeg fik ikke oparbejdet reaktionen yderligere.

Platindichlorid komplekser af 1,10-phenanthrolin derivater

Der blev forsøgt at syntetisere komplekser af flere af de nævnte 1,10-phenanthrolin derivater. Et generelt problem ved koblingsreaktionerne var, at produkterne havde meget dårlig opløselighed og høje smeltepunkter. Det betød, at det var umuligt at få gode NMR spektre og at MS var af begrænset værdi.

Standard metoden for at lave platindichlorid komplekser i Tilset gruppen er at bruge dichlorobis(dimethyl sulfid)platin(II) som koblingsreagens, og jeg prøvede det for 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin og 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin. For førstnævnte forbindelse blev der ikke observeret nogen omsætning af nogen af udgangsstofferne, selv ikke ved opvarmning. Med 4,7-dihydroxy derivatet blev udgangs phenanthrolinen aldrig helt opløst, men der fremkom et produkt, som havde andre opløseligheds egenskaber end udgangsstoffet. Lidt af stoffet kunne opløses i DMSO, og det gav en del brede signaler i aromat området i ^1H -NMR og et bredt signal for CH_2 -gruppen i esteren. Sidstnævte kunne tyde på, at det ikke var platinkomplekset, som var dannet, for så burde signalerne være helt skarpe, fordi oxo-hydroxy tautomerien da er spærret i hydroxyform. Dog er ^1H -NMR spektret så dårligt at det er vanskeligt at sige noget med sikkerhed.

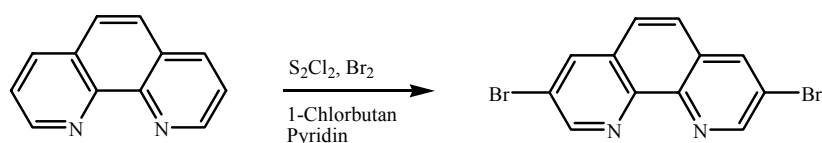
For 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev det forsøgt at lave platindichlorid komplekset, både med Zeises salt og kaliumplatin(II)tetrachlorid. Begge metoder gav et orange stof, som til dels kunne opløses i DMSO og havde andre ^1H -NMR shift værdier end

udgangsstoffet. Desværre blev der ikke observeret nogen Platin-hydrogen koblinger, så det er ikke muligt med sikkerhed at sige, om produktet er det ønskede kompleks. Et massespektrum af forbindelsen gav signaler ved $m/z = 416$, hvilket kan være tribromeret phenanthrolin, som var forureningen i udgangsstoffet. Det er meget muligt, at et eventuelt kompleks ikke viser sig, fordi forbindelsens smeltepunkt var over $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, hvilket giver problemer for inlet systemet i massespektrometeret. Det reneste produkt blev syntetiseret ved hjælp af Zeises salt.

Eksperimentelt

Syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin

Forsøg 1 på syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin



Metoden fra reference 1 blev benyttet, let modificeret med blandt andet oparbejdningen fra reference 13.

Oprensning af pyridin

En metode fundet i reference 14 blev fulgt.

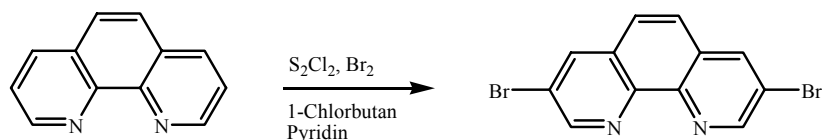
Pyridinen stod over kaliumhydroxid i 2 dage, hvorefter opslæmningen blev refluxet en time for så at blive destilleret. Opbevaring af den rene pyridin skete over molesieves i mørke flasker.

Syntesen

10,23 g (61,2 mmol) 1,10-phenanthrolin ($^1\text{H-NMR}$ bilag phen 1) blev opløst i 400ml 1-chlorbutan og hertil blev tilsat 15 ml (4,2 g, 31 mmol) svovlmonochlorid (S_2Cl_2). Dette gav en hvid-gul opløsning med et tykt bundfald. 15 ml (4,2 g, 53 mmol) pyridin blev tilsat, hvilket medførte lidt røgudvikling. Til slut blev 9 ml (28 g, 175 mmol) brom tilsat, reaktionskolben forsynet med tilbagesvaler og calciumchloridrør og opvarmning påbegyndt. Under opvarmningen blev opløsningen meget viskøs (ca $70\text{ }^{\circ}\text{C}$) så magneten satte sig, men alt opløste sig igen ved højere temperatur. Ved reflux temperaturen var det

en gul opløsning med en rødlig olie i bunden. Der blev refluxet i 12 timer, nedkølet til stuetemperatur og tilsat 200 ml 2 M natriumhydroxid med kraftig omrøring. Dernæst blev der tilsat 200 ml kloroform og igen blandet godt, før hele opslæmningen blev filtreret gennem foldefilter. Den uorganiske fase blev fjernet med skilletragt og den organiske fase tørret over natriumsulfat i 30 min, for så at blive filtreret gennem en 9 cm høj silica søjle. Søjlen blev vasket igennem med ekstra chloroform, til der ikke kom mere produkt ud (TLC), de organiske faser samlet og inddampet på rotavapor til et hvidgult stof. Stoffet blev påsat en forpreperet neutral aluminasøjle med kloroform og blev kromatograferet med diklormethan på en autoflashmaster med UV detektor. (¹H-NMR bilag phen 2a: (200MHz, CDCl₃) δ 7.75 (s, 2 H), 8.40 (d, J = 2.3 Hz, 2 H), 9.17 (d, J = 2.3 Hz, 2 H). NMR i overensstemmelse med reference 1 og 2). Udbytte: 10,3 g (55 %) Hvidgult stof. ¹H-NMR viste at der var cirka 17 % urenhed til stede. Dette er bestemt ved at sammenligne integralværdien for ¹H-NMR signalet ved 8,3 ppm som er det ønskede produkt med integralværdien for signalet ved 9,2 som også indeholder urenhederne. Idet biproduktet ikke er identificeret og opløseligheden af produktet ikke er den bedste (giver dårligt NMR spektrum), er der en vis usikkerhed knyttet til den beregnede værdi.

Gentagne syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin



Ovenstående syntese blev gennemført ialt 6 gange med fra 1 til 10 gram 1,10-phenanthrolin som udgangsstof. Ifølge referenceproceduren befinder produktet sig i reaktionsblandings bundfald efter reaktionen, derfor siger den at væsken skal dekanteres fra, før der behandles med natriumhydroxid og chloroform. Ved at undlade

dette, blev udbyttet forøget med over 100 %. I forsøg 1, 2 og 3 er kun bundfaldet behandlet.

Forsøg	1,10-Phenanthrolin	Produkt	Hovedfraktionens renhed iflg. NMR
1	1.0 g	0.38 g (20 %)	-
2	1.0 g	0.45 g (24 %)	81 %
3	5.0 g	1.8 g (19 %)	88 %
4	5.0 g	4.1 g (44 %)	81 %
5	5.0 g	3.9 g (42 %)	75 %
6	10.0 g	10.3 g (55 %)	83 %

De nævnte udbytter og renheder er for hovedfraktionen fra flashkromatograferingen. Under alle forsøg undtagen det sidste, blev denne flashkromatografering gjort manuelt og med chloroform som eleuent og silica som stationærfase.

Identificering af urenheden i 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin

Et MS spektrum med tilhørende NMR blev optaget af en fraktion med cirka 9 % urenhed i (MS bilag phen 2b: m/z 416 ($\text{Br}_3\text{-phen}$), 338 ($\text{Br}_2\text{-phen}$), $^1\text{H-NMR}$ bilag phen 2c: som bilag phen 2a). MS spektret viste top ved $m/z = 416$ med et isotopmønster som svarer med tribromeret 1,10-phenanthrolin og top ved $m/z = 338$ med et isotopmønster som svarer til dibromeret 1,10-phenanthrolin.

Oprensning af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin

Flashkromatografering:

Ved at flashkromatografere det ca 80 % rene produkt på silica med kloroform, var det muligt at få en meget lille fraktion ren hver gang (1-4 % af start materialet) ($^1\text{H-NMR}$ bilag phen 3), men hovedfraktionen indeholdt altid 10 – 20 % urenhed(er). Der blev eksperimenteret med større diameter på søjlen og længere søjler, men uden at renheden ændrede sig mærkbart.

Dernæst blev det forsøgt med flere gange flash efter hinanden, men det gav heller ikke resultat, for selv ikke de første fraktioner blev rene da. For at få bedre separation blev der blandet cirka 25 % preparativt TLC silica i flashsilicaen, men dette gav blot problemer med at få eluentet igennem søjlen, uden den ønskede separation fremkom.

De nævnte metoder blev også forsøgt med dichlormethan som eluent, som ifølge litteraturen skulle kunne separere produkterne, selv med lidt methanol i (2), men uden resultat.

Det bedste flashkromatograferingssystem, som blev fundet, var neutral alumina som stationærfase og pre-destilleret og tørret dichlormethan som eluent. Dette gav en hovedfraktion på cirka 85% af start 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolinen med kun cirka 3 % urenhed i (1H-NMR bilag phen 4) med en søjle på 30 cms højde fra et produkt med 20 % urenheder i.

Omkrystallisering

Litteraturen giver, at stoffet kan rengøres ved omkrystallisering i 1,1,2,2-tetrachlorethan (1). Udover dette opløsningsmiddel blev omkrystallisering forsøgt med 1,2-dichlorethan, tert-butylether og DMF. Det eneste som blev opnået ved omkrystallisation var, at den letgullige farve stoffet havde før forsvandt, og det blev helt hvidt, men urenhederne som blev set på NMR, var der stadig.

Vask

Det cirka 80 % rene produkt var let gulligt, og denne farve, som var noget der ikke kunne ses på NMR, kunne fjernes ved vask med MEGET LIDT kold kloroform. Vaskekloroformen blev indsamlet og oparbejdet med andre forurenede faser fra andre oparbejdninger.

Sublimering

Cirka 200 mg 86 % rent stof blev sublimeret ved forsigtig opvarmning af forbindelsen under olievacuum. Det sublimerede stof havde fuldstændig samme sammensætning som udgangsmaterialet.

Fældning som salt

Original artiklen (1) siger at 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin kan fældes som sit dibromsalt. Dette blev fravalgt, idet alle phenanthrolin derivater må antages at fælde som

dibromsalte og urenhederne antages at være polybromerede phenanthroliner (Reference 1, 2 og 3).

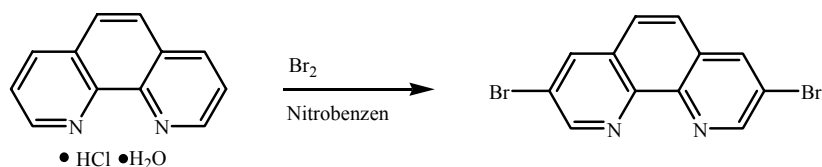
Ved at udnytte forskellen i pK_B værdien for di- og tri-phenanthroliner, skulle det være muligt at fælde det ønskede produkt fra en blanding af det og tribromerede phenanthroliner. En metode fra reference 3 blev benyttet:

1,8 g let gulligt råprodukt med max 10 % stofmængde urenheder, antaget at være tribromeret phenanthrolin, blev afvejet og opløst i en 20 ml methanol – 20 ml toluen – 60 ml dichlormethan blanding, tilsat 4,3 ml 1M hydrogenchlorid i ether, omrørt i 5 min og dernæst tilsat 25ml ether. Stod til udfældning med omrøring i 30 min. Det dannede bundfald blev filtreret og forsøgt opløst i 100 ml vand, uden held. 2 ml 6 M natriumhydroxid hjalp heller ikke, men tilsætning af 100 ml dichlormethan opløste stoffet. Den organiske fase blev skilt fra og inddampet til fint hvidt stof (154 mg, men stadig med 10 % urenhed). Alle organiske faser blev dampet ind til 1,4 g gulligt stof til oparbejdning med en anden metode

På grund af mistanke om, at hydrogenchlorid opløsningen ikke holdt sin koncentration (den var gammel), blev forsøget gentaget, hvor det blev forsøgt med dobbelt mængde hydrogenchlorid i ether, dog uden ændring af udfaldet.

Det er muligt at ether opløsningen havde spor af jern i fra kapselen på flasken.

Forsøg 1 af syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin efter alternativ metode



Syntesemetoden fra reference 2 blev fulgt

Oprensning af nitrobenzen

En metode fundet i reference 14 blev fulgt

Nitrobenzenen blev udtrukket først med 2 M natriumhydroxid, så vand, så 0,1 M saltsyre og så vand igen. Derefter blev den tørret over magnesiumsulfat og destilleret under

oliepumpevacuum ved 64-70 °C. Den rene nitrobenzen blev opbevaret over silica i mørke flasker.

Syntesen

1,0 g (4,2 mmol) 1,10-phenanthrolin hydrochlorid monohydrat blev opslæmmet i 2 ml nitrobenzen og opvarmet til 130-140 °C. 0,33 ml brom (1,0 g, 6,3 mmol) blev opløst i 0,93 ml nitrobenzen og tildryppet phenanthrolin opløsningen over cirka 20 min. Det lignede en sort tjære. Efter 3 timer ved samme temperatur blev opløsningen afkølet til stuetemperatur, 10 ml ammoniakvand blev tilsat og opløsningen blev forsøgt udtrukket med 3x5 ml dichlormethan. Det var dog vanskeligt, for der var sorte klumper i opløsningen.

Dichlormethanen blev vasket med 3x5 ml vand, tørret over magnesiumsulfat og dampet ind ind til en olie. Olien blev opløst i en cirka 0,6 % methanol i dichlormethan blanding og filtreret gennem silica. Søjlen blev vasket igennem med 10 % methanol i dichlormethan, og fraktionerne inddampet til en brun olie. TLC i 8 % methanol i dichlormethan viste kun ureageret phenanthrolin (ikke som hydrogenchlorid salt) og nitrobenzen.

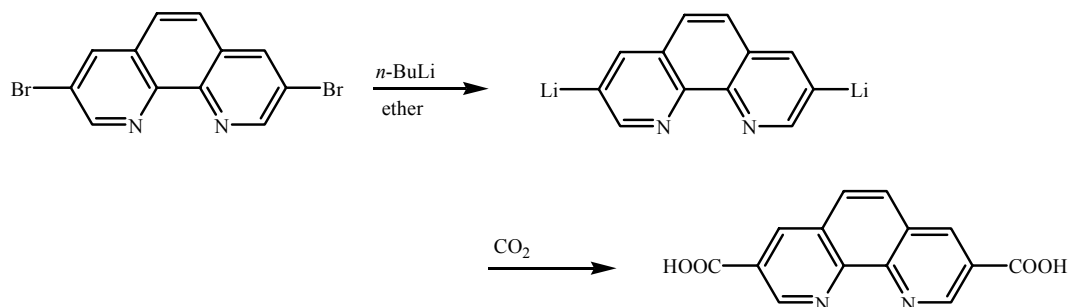
Der er muligvis en fejl i synteseforskriften, for det virker som om der bliver benyttet for lidt solvent i reaktionen.

Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre

Rensning af solventer

THF og ether blev, refluxet og destilleret direkte fra benzoefenon og natrium under nitrogen. Alle lithieringsforsøg blev gjort under nitrogenatmosfære med fortørret udstyr.

Første forsøg på Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre

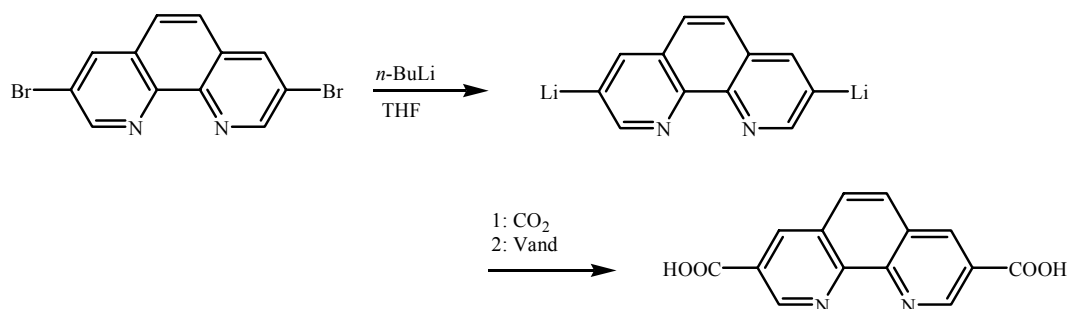


Metode for 3-bromquinolin lithiering fra reference 4 blev brugt

50 mg (0,15 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev afvejet, opslæmmet i 2 ml ether og kølet til $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ under nitrogen. 0,2 ml 1,6 M (0,32 mmol) butyllithium i hexan blev tilsat og blandingen blev omrørt i 15 min, hvorefter fint pulvert tørre i overskud blev tilsat kolben. Efter alt den overskydende tørre var sublimeret bort og produktet var tørret under vakuum blev der taget et NMR i kloroform, som kun viste udgangsstof. Alt kunne ikke opløses i kloroformen.

Idet butyllithiumopløsningen var gammel, gullig og med bundfald blev der ikke udført yderligere forsøg på identificeringer.

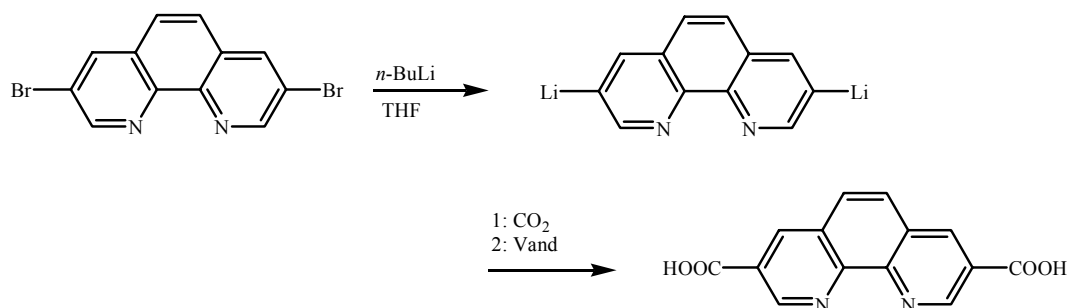
Andet forsøg på Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre



10 mg (0,030 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev afvejet, opslæmmet i 1 ml THF og kølet til $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ under nitrogen. 0,3 ml 1,6 M (0,48 mmol) butyllithium i hexan blev tilsat, hvilket gjorde opløsningen brun, og blandingen blev omrørt i 15 min, før den blev hældt over et overskud af fint pulvert tørre. Efter alt den overskydende tørre var

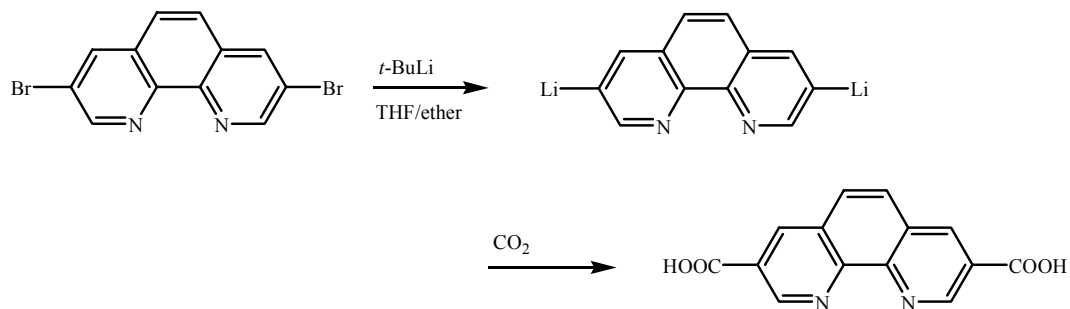
sublimeret bort, blev produktet vasket med vand og tørret under vakuum. Derefter blev der taget et $^1\text{H-NMR}$ af det nu røde stof i kloroform. Det viste ingen aromatiske signaler, men alt stoffet var heller ikke opløseligt i kloroform. DMSO blev forsøgt som opløsningsmiddel, men uden held. Stoffet blev til slut forsøgt opløst i 2 M natriumhydroxid, uden held. Dette blev taget som tegn på, at den dannede forbinelse ikke var det ønskede produkt. Desuden var butyllithiumopløsningen gammel, gullig og med bundfald, og der blev ikke udført yderligere forsøg på identificeringer.

Tredje forsøg på Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre



39,1 mg (mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev vasket med nitrogen, opslæmmet i 1 ml THF og nedkølet til $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Derefter blev 0,3 ml 1,6M butyllithium i hexan som var kølet til $-78\text{ }^\circ\text{C}$ tilsat. Blandingen blev omrørt i 15 min ved denne temperatur, for så at blive overhældt pulvriseret tør is. Dette gjorde den ellers brune opløsning gul. Efter sublimering af det overskydende tør is blev der taget et NMR i kloroform, som kun viste udgangsstof og hexan. Et NMR i deutoreret vand, viste kun alifatiske signaler. Idet butyllithiumopløsningen var gammel, gullig og med bundfald blev der ikke udført yderligere forsøg på identifikation.

Fjerde forsøg på Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre



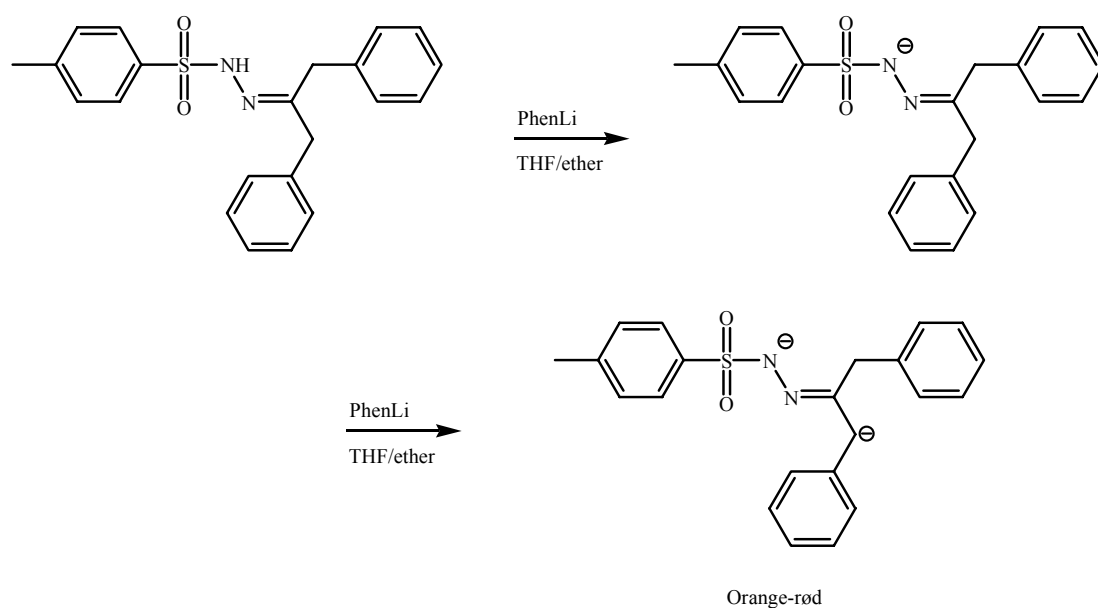
Metode fra reference 5 blev brugt lettere modificeret.

100 mg (0,30 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev tørret på vakuum i 30 min i en ovntørret kolbe. Efter 10 min med nitrogenvask blev 28 ml THF tilsat, hvorved phenanthrolinen blev opløst, og opløsningen nedkølet til $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. 1,3 ml 1,5 M (1,95 mmol) *t*-butyllithium blev opløst i 40 ml ether og nedkølet til $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. I løbet af 35 min blev THF opløsningen tilsat ether opløsningen, og derefter blev den samlede opløsning gennemboblet med tør kuldioxid (lavet ved at lade tør is sublimere og lede den dannede gas gennem tør calciumchlorid) over natten. Dette gjorde den blodrøde opløsning orange-gul med lidt bundfald. Alt blev inddampet og ¹H-NMR spektrummet viste at det kun var ureageret udgangsstof med meget lidt af et ukendt stof (¹H-NMR bilag phen 5).

t-butyllithiumens koncentration var ikke kendt og flasken var af ældre dato.

Femte forsøg på Syntese af 1,10-phenanthrolin-3,8-dicarboxylsyre

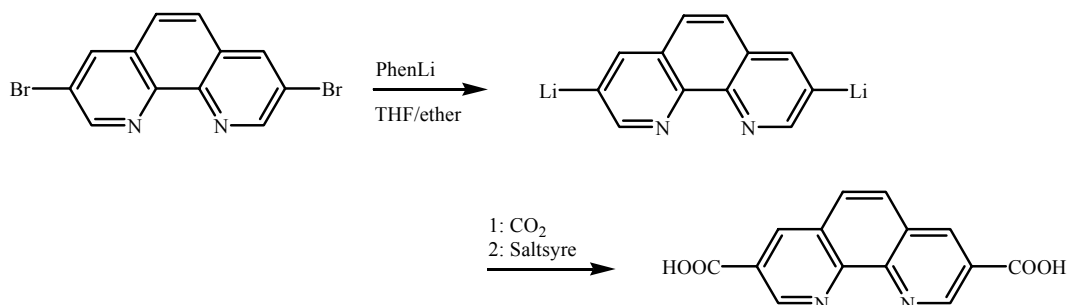
Titring af phenyllithium



Titringen blev gjort efter metode i reference 15

193 mg 1,3-diphenylacetone-p-tosylhydrazone blev opløst i 3 ml tør THF under nitrogen. Den 1,8 M mærkede phenyllithium blev tildryppet med glassprøjte gennem septum. Efter 0,7 ml var tildryppet gik opløsningen fra gullig til stærk orange-rød, fordi nummer to proton blev fjernet fra hydrazonen. Da lithiumreagenset reagerer en til en med hydrazonen, kan koncentrationen af phenyllithium bestemmes til 0,74 M. Dette var en relativt ny flaske, men med bundfald i.

Lithieringen



109 mg (0,32 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev tørret på høj-vakuum i 15 min og dernæst vasket med argon i 15 min, for så at blive opløst i 30 ml THF og kølet til -78°C . 1,7 ml 0,74 M (1,3 mmol) phenyllithium i hexan blev opløst i 40 ml ether og nedkølet til -78°C . Phenanthrolin opløsningen blev tildryppet lithiumreagenset over 35 min, hvilket gav en mørkebrun opløsning. Denne stod med omrøring i endnu 30 min, for så at blive gennemboblet med tør kuldioxid gas. Der var lidt problemer med at sprøjtespidsen med kuldioxid gas blev forstoppet. Blandingen stod med omrøring natten over ved stuetemperatur. 10 ml 2 M saltsyre blev tilsat, hvilket gjorde den gule opløsning rød og et bundfald fældede ud. THF'en og etheren blev dampet af med vakuum. Bundfaldet blev frafilteret, vasket med vand og acetone og tørret under vakum (1H-NMR bilag phen 6a og b: (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8.26 (s, 2 H), 9.11 (d, $J = 2.2$, 2 H), 9.54 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H)) udbytte 36 mg (42 %) rødbrunt stof. Vaske acetonen blev indampet og ^1H -NMR blev taget. Dette viste mange signaler i det aromatiske område, men det blev ikke videre oparbejdet. Af reference grunde blev der taget et ^1H -NMR spektrum af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin i DMSO (^1H -NMR bilag phen 7a og b: (200 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) δ 8.02 (s, 2 H), 8.86 (d, $J = 2.3$ Hz, 2 H), 9.15 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H)).

Syntese af 3,8-dimethoxy-1,10-phenanthrolin

Metode fra reference 5 blev brugt lettere modificeret.

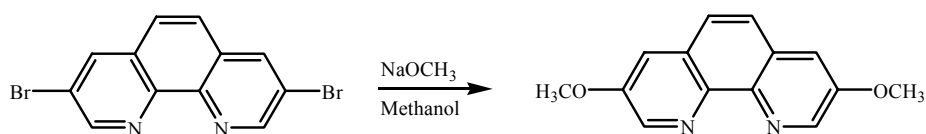
Oprensning af methanol

Methanol blev tilsat friskskåret natrium og destilleret.

Syntese af natriummethanoat

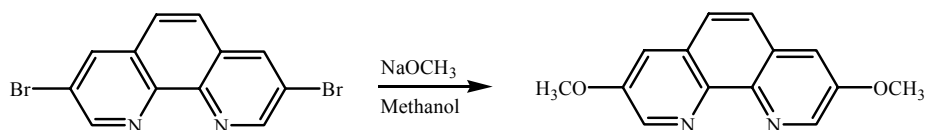
Ren og tør methanol blev tilsat friskskåret natrium og dernæst inddampet til tørhed. Den dannede natriummethanoat var et fint hvidt pulver.

Forsøg 1 af syntese af 3,8-dimethoxy-1,10-phenanthrolin



189 mg (3,5mmol) natriummethanoat blev opslæmmet i 5 ml DMF. Det var ikke muligt at opløse stoffet, selv ved opvarmning. Opløsningen blev kølet til 0 °C og 198 mg (0,59 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev tilsat, hvilket gjorde opløsningen rød-brun. Efter 10 min med omrøring blev opløsningen opvarmet til 50 °C i 15 timer. 5 ml vand blev tilsat, hvilket gav et hvidt bundfald, som blev frafiltreret og udtrukket med dichlormethan. Efter tørring over natriumsulfat blev dichlormethanen afdampet, det hvide stof vasket med hexan og tørret på vakuum (¹H-NMR bilag phen 8) udbytte 24,4 mg hvidt men urent stof. ¹H-NMRet viser at der er lige så meget udgangsstof som den ønskede forbindelse i produktet. ¹H-NMR for det ønskede produkt findes i reference 3.

Gentagne forsøg på syntese af 3,8-dimethoxy-1,10-phenanthrolin

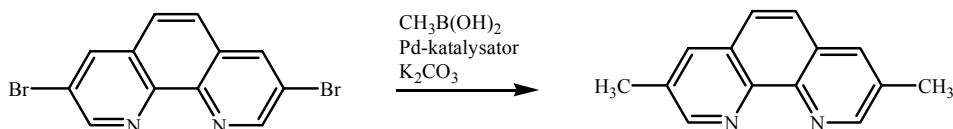


Ovenstående metode blev fulgt i alt 4 gange, dog uden forholdet mellem udgangsstof og den ønskede dimethoxy forbindelse blev bedre end 1 til 5 (¹H-NMR bilag phen 9) i et udbytte på 11 %. Der var problemer med at den inddampede dichlormethan blev til en brun olie selv efter trituering med hexan og at der var spor af DMF i produktet. Det var ikke muligt at oprense produktet med alumina-dichlormethan systemet.

Videre forsøg blev undladt, på grund af meget små og forurenede udbytter og at vores primære mål var carboxylsyregrupper som sekundære koordinationssteder, ikke hydroxy grupper.

Syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin fra 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin

Forsøg 1 på syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin

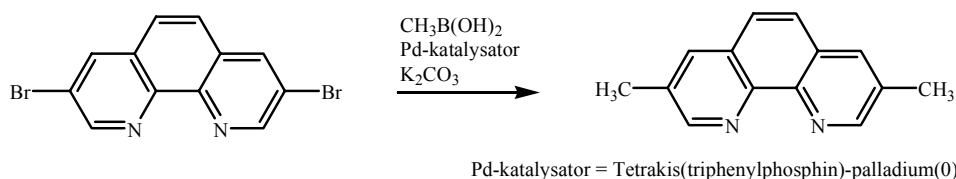


Pd-katalysator = bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid

Metode fra reference 6 for 3-amino-2,4-dichlor-6-methylpyridin blev benyttet.

94 mg (0,28 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev ved opvarmning opløst i 6 ml tør DMF. 107 mg (1,8 mmol) methylborsyre og 425 mg (3,1 mmol) kaliumcarbonat blev tilsat og hele opløsningen frosset i flydende nitrogen. 40 mg (0,057 mmol) bis(triphenylphosphin)-palladium(II)chlorid blev tilsat på toppen af den faste masse, og kolben blev evakueret og genfyldt med argon. Opløsningen blev opvarmet til 100 °C, men allerede efter 30 min var opløsningen helt sort.. Efter 12 timer var der et sort bundfald og en samlet prøve af bundfaldet og opløsningen blev udtaget og et ¹H-NMR optaget. Det viste kun udgangsstofferne og katalysatoren, men intet produkt. Efter 3 døgn blev varmen fjernet, opløsningen inddampet og endnu et ¹H-NMR optaget. Det viste meget lidt omdannelse til flere produkter (¹H-NMR bilag phen 10a og b).

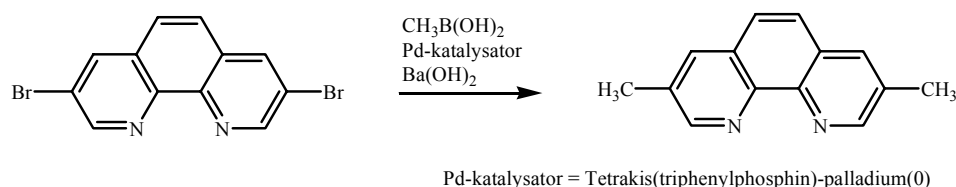
Forsøg 2 på syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin



Reaktionen blev gjort som den ovenstående, men med følgende ændringer: 104 mg (0,31 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin, 53 mg (0,88 mmol) methylborsyre og 160 mg (1,2 mmol) kaliumcarbonat blev benyttet. Som solvent blev 20 ml toluen brugt, og som katalysator 39 mg (0,034 mmol) tetrakis(triphenylphosphin)-palladium. Efter 3 døgn var der stadig ikke tegn til nogen reaktion, hverken på TLC eller ^1H -NMR.

Katalysatoren blev antaget at være dårlig. Den var rødbrun og skal være gul.

Forsøg 3 på syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin



Metode fra reference 7 for 3,8-di(p-5,5-dimethyl-1,3-dioxan-2-yl)phenyl-1,10-phenantrolin blev brugt.

108mg (0,32 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin, 54 mg (0,90 mmol) methylborsyre og 54 mg (0,047 mmol) tetrakis(triphenylphosphin)-palladium stod under vakuum i 10 min, hvorefter 20 ml toluen blev tilsat og alt blev frosset under vakuum (fjerner gasser i toluenen). Vakuumen og den flydende nitrogen blev fjernet og 280 mg (1,6 mmol) bariumhydroxid tilsat. Opvarmet til reflux under argon. Selv efter 2 dage viste TLC og ^1H -NMR ingen omsætning, så 26,6 mg (0,023 mmol) tetrakis(triphenylphosphin)-

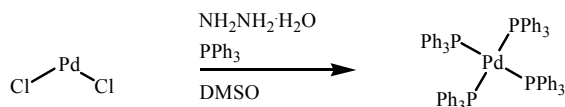
palladium fra en anden batch blev tilsat. Efter endnu 3 dage kunne der stadig ikke detekteres nogen omsætning, så reaktionen blev stoppet.

Det antages, at palladiumkatalysatorerne var dårlige, idet de var rødbrune og skal være gule.

Syntese af tetrakis(triphenylphosphin)-palladium

Oprensning af solvent

DMSO blev tørret over molesieves i 7 døgn.



Syntesen

Metode fra reference 16 blev fulgt

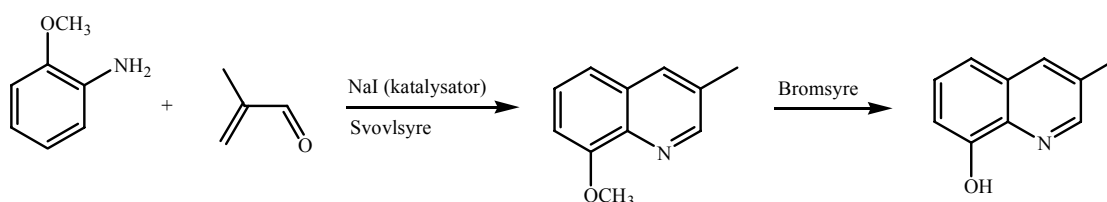
1 g (5,6 mmol) palladium(II)chlorid blev opslæmmet i 68 ml DMSO og 7,4 g (28 mmol) triphenylphosphin blev tilsat. Den gule væske med sort bundfald blev vasket med argon og opvarmet til 160 °C for at få alt opløst. Varmen blev fjernet og opløsningen blev omrørt i 5 min, hvorefter lidt stof begyndte at fælde ud, og 1,1 ml (1,1 g, 21 mmol) hydrazinhydrat blev tilsat. Dette førte til nitrogenudvikling, og der blev nedkølet til rumtemperatur med kraftig omrøring. Stoffet blev filtreret på en glasfilter tragt (dette var en stor fejl for produktet tåler ikke luft!) og vasket med ethanol og ether 10 gange. Det gul-brune stof blev tørret på høj vakuum udbytte 5,6 g gulbrunt stof. Stoffet blev forsøgt omkrystalliseret i 500 ml absolut ethanol uden held og vasket flere gange med methanol.

Det færdige produkt skulle have været lyst gult, men var i stedet for karrygult. Dette skyldes uden tvivl, at det blev filtreret og behandlet i luft. Ved henstand i lukket kolbe i 6 måneder blev stoffet helt brunt.

Syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin via 8-hydroxy-3-methylquinolin ved kondensation

Metode fra reference 9 blev fulgt

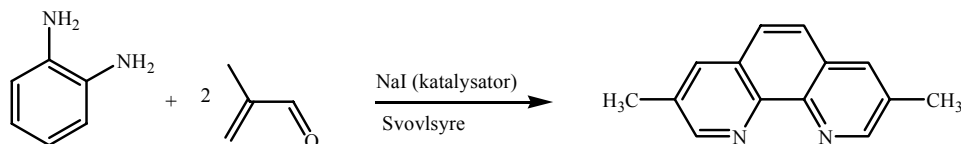
Forsøg 1 på syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin via 8-hydroxy-3-methylquinolin



3,7 ml 70 % svovlsyre blev tilsat 15 mg (0,1 mmol) natriumiodid og 1,2 ml (1,3 g, 11 mmol) ortho-anisidin og opvarmet til 110 °C. Den rødlige opløsning blev tilsat i alt 1,4 ml (1,2 g, 17 mmol) metacrolein ved 0,1 ml per 15 min. En time efter sidste tilsætning var opløsningen blevet til en sort tjære, og den blev kølet til rumtemperatur for så at blive hældt over 65 ml 1 M natriumcarbonat. Den vandige opløsning blev udtrukket med 3x30 ml dichlormethan. Adskillelsen tog meget lang tid, og skillelinien var næsten umulig at se, fordi begge faser var helt sorte. Den organiske fase blev så udtrukket med 70 + 50 + 20 ml koncentreret saltsyre. 100 ml ekstra dichlormethan blev tilsat for at lette adskillelsen. Vandfasen blev neutraliseret med 6 M natriumhydroxid, og dette gav et brunt bundfald i den nu klare vandfase. Alt blev udtrukket med 100 ml dichlormethan, som blev inddampet. Udbytte 1,7 g sort stof.

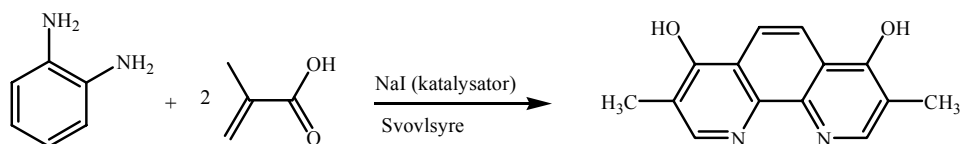
Råproduktet blev opslæmmet i 22 ml 62 % bromsyre og refluxet i 30 timer, for så at blive neutraliseret med 6 M natriumhydroxid og mættet natriumcarbonat. Den vandige fase blev udtrukket med 3x100 ml dichlormethan, som så blev behandlet med aktivt kul og filtreret gennem en silica søjle (¹H-NMR bilag phen 11) Udbytte: 642 mg sort olie.

Forsøg 2 på syntese af 3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin



Ovenstående metode blev brugt med følgende ændringer: 260 mg (2,4 mmol) ortho-diaminobenzen blev opløst i 3 ml 70 % svovlsyre, en spatelspids natriumiodid tilsat og opløsningen blev opvarmet til 110 °C. 561 mg (8,0 mmol) metacrolein tilsat over 1 time. Efter endnu 1 times varme blev blandingen hældt over 40 ml 0,5 M natriumcarbonat og udtrukket med 3x50 ml dichlormethan. Dette gav udfældning af olie i skilletragten. Den organiske fase blev udtrukket med 3x50 ml koncentreret saltsyre, som så blev neutraliseret med 6 M natriumhydroxid og udtrukket med 2x50 ml dichlormethan. TLC blev kørt i dichlormethan og THF og stoffet blev, når det var på TLC silica pladen, lilla efter beståling med UV (dette var permanent og produktet bevægede sig ikke på samme måde på TLC pladen efter bestråling). ¹H-NMR viste ingen phenanthrolin eller quinolin signaler (H α til nitrogen skal ligge omkring 9 ppm).

Forsøg på syntese af 4,7-dihydroxy-3,8-dimethyl-1,10-phenanthrolin

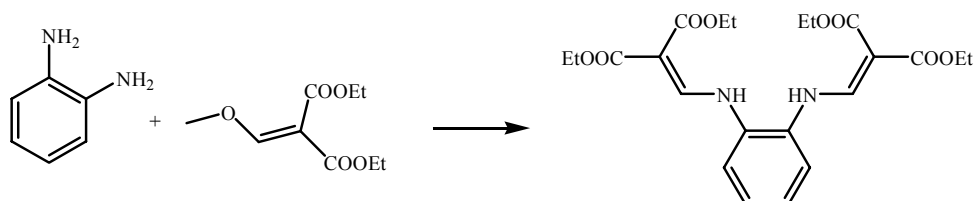


Ovenstående syntesemetode blev fulgt med følgende mængder: 2,6 g (24 mmol) ortho-diaminobenzen, 4,6 g (53 mmol) methylacrylsyre, 8,7 ml 70 % svovlsyre, 35 mg (0,23 mmol) natriumiodid og 300ml mættet natriumcarbonat. Syntesen gav ifølge NMR ingen quinolin eller phenanthrolin derivater.

Syntese af o-bis-(β-dicarbethoxyvinylamino)-benzen

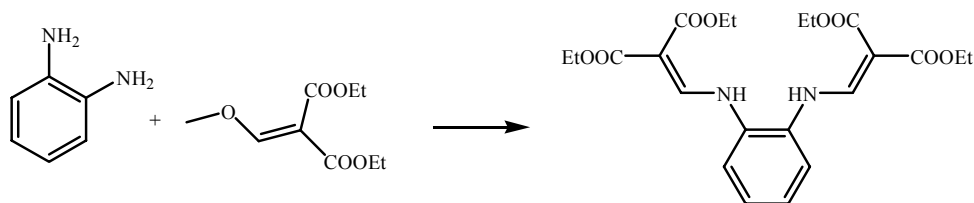
Første syntese af o-bis-(β-dicarbethoxyvinylamino)-benzen

Metode fra reference 10 blev fulgt



32,4 g (0,30 mol) ethoxylmethylen-malon ethylester og 121 ml (130 g, 0,64 mol) blev varmet ved 100 °C i 4 timer. Efter afkøling blev den faste hvidbrune masse omkrystalliseret i 300 ml methanol, filtreret og vasket med 3x100 ml methanol. Det hvide stof blev tørret under vakuum (1H-NMR bilag phen 12: (200 MHz, CDCl₃) δ 1.32 (mp, 12 H), 4.31 (mp, 8 H), 7.24 (s, 2H), 8.33 (d, 13.3 Hz, 2 H), 11.00 (d, 13.3 Hz, 2 H). Udbytte 86,9 g (64 %).

Anden syntese af o-bis-(β-dicarbethoxyvinylamino)-benzen

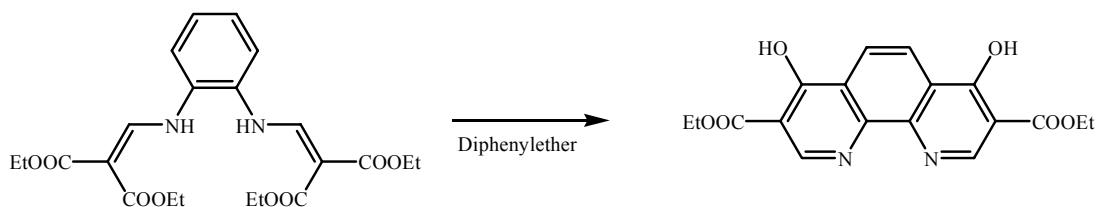


Forsøget blev gentaget nøjagtigt som ovenstående. Udbytte 92,1 g (68 %). NMR var magen til det fra første syntese af stoffet.

Syntese af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin

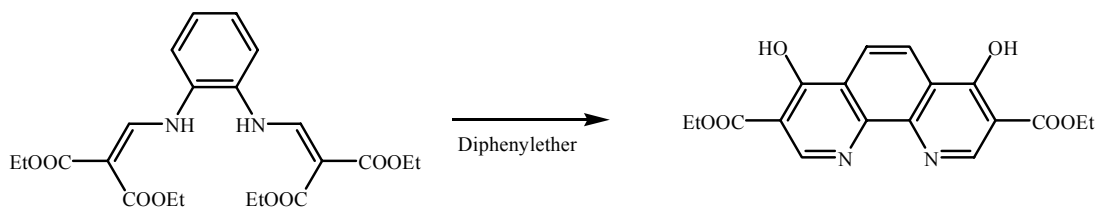
Første syntese af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin

Metode fra reference 10 blev fulgt let modificeret



970 ml diphenylether blev smeltet i ovn, og opvarmet til reflux. 39 g (87 mmol) o-bis-(β-dicarbethoxyvinylamino)-benzen blev tilsat a 6 portioner med 45 sekunders mellemrum. Opløsningen blev kogt i 25 min og nedkølet til stuetemperatur, hvor 625 ml heptan blev tilsat under omrøring. Stoffet fældede ikke ud, men diphenyletheren var stivnet. Hele blandingen blev destilleret, indtil destillationstemperaturen nåede 120 °C, og hvorefter opløsningen blev kølet til stuetemperatur og stod til udfældning natten over. Det meget fedtede brune bundfald blev frafiltreret og vasket flere gange med benzin (100-130 °C fraktion) og ether, for så at blive tørret under vakuum. ¹H-NMR af stoffet viste en stor forurening med diphenylether, så det blev kogt op først i 200 ml methanol og så i 100 ml heptan. Efter filtrering og 3x vask ether var det rent (¹H-NMR bilag phen 13: (200 MHz, DMSO-d₆) δ 1.34 (t, 7.0 Hz, 6 H), 4.34 (bp, 4 H), 8.08 (s 2H), 8.93 (bp, 2 H), 12.53 (bp, 2 H)). Udbytte 12,2 g (39 %). Stoffet kan omkrystalliseres i 2-ethoxyethanol.

Gentagne synteser af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin



Syntesen blev gennemført tre gange i alt:

Forsøg	Udgangsstof	Produkt
1	39 g	12,2 g (39 %)
2	26 g	12,0 g (59 %)
3	40 g	27,0 g (85 %)

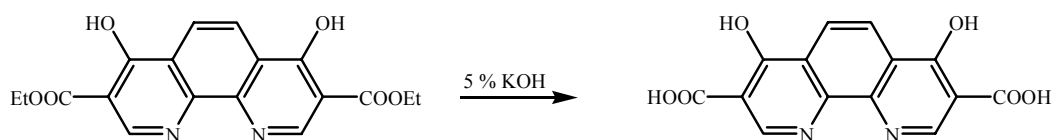
I reference 11 findes en let modificeret udgave af syntesen. Den største forskel er, at udgangsstoffet opvarmes i parafinvoks til cirka 240 °C, og at produktet vaskes med acetone. Denne metode blev også forsøgt, men den resulterede i et meget urent produkt, som kun delvist var cycliseret og med lavt udbyttet.

¹H-NMR af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin i DMSO var lidt specielt, så et spektrum blev optaget i fortyndet deutoreret natriumhydroxid (¹H-NMR bilag phen 14: (200 MHz, D₂O/NaOD) δ 0.98 (t, 3.6 Hz, 6 H), 3.39 (mp, 4 H), 7.85 (s, 2 H), 8.43 (s, 2 H))

Syntese af 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin

Første syntese af 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin

Metode fra reference 10 blev fulgt let modificeret



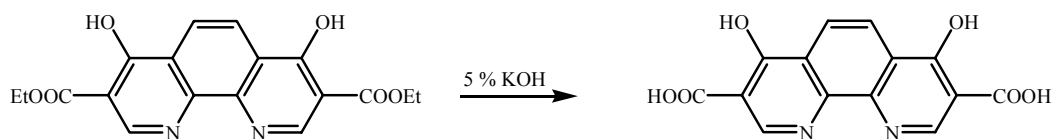
2,0 g (5,6 mmol) 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin blev tilsat 45 ml 5 % kaliumhydroxid og blandingen refluxet i 3 timer. Den brune opløsning blev tilsat

30 ml 10 % saltsyre, hvilket gav udfældning af et svagt gulligt stof. Stoffet blev filtreret fra, hvilket tog meget lang tid, fordi porerne i filtret blev forstoppet af produktet, og vasket med isvand. Dernæst blev stoffet vasket grundigt med koncentreret saltsyre og tørret under vakuum (^1H -NMR bilag phen 15: (200 MHz, DMSO- d_6) δ 8.19 (s, 2 H), 8.96 (s, 2 H)). Udbytte 1,4 g (84 %) let gulligt stof.

Stoffet kunne rengøres ved omkrystallisering i DMSO, hvilket gav fine nålekrystaller, eller ved at opløse det i kaliumhydroxid, koge det med aktivt kul og fælde det med saltsyre. Begge metoder gav helt hvidt stof. Desuden var stoffet uopløseligt i ether og acetone, som derfor kunne bruges til at vaske det med.

Anden syntese af 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin

Metoden fra reference 11 blev fulgt let modificeret

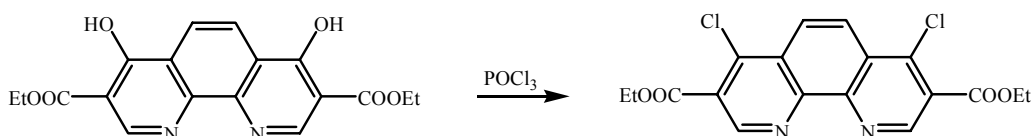


Reaktionen blev gennemført som den første syntese, undtagen at reaktionsblandingen blev tilsat aktivt kul efter nedkøling og før saltsyren blev tilsat. Desuden blev produktet vasket med acetone og ether i tillæg til vand. 6,5 g (18 mmol) 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin gav et udbytte på 4,7 g (89 %) rent produkt ($^3\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR bilag phen 16: (75 MHz, DMSO- d_6) δ 109.7, 120.1, 125.1) Kun 3 signaler kunne ses i ^{13}C -NMRet, og disse stemmer overens med værdierne givet i reference 11.

Syntese af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin

Første syntese af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin

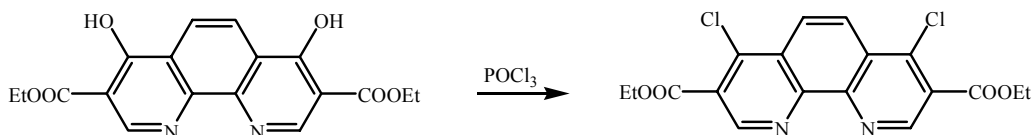
Metode fra reference 12 blev fulgt let modificeret



3,01 g (8,45 mmol) 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin i 25 ml phosphoroxychlorid blev under argon varmet ved 90 °C i 1 time. Efter nedkøling til rumtemperatur blev opløsningen dryppet til 100 ml ammoniakvand blandet med is med ekstra ekstern køling. Under tildrypningen måtte der tilsættes ekstra is, og det var vanskeligt, men kritisk, at holde temperaturen under 10 °C. Produktet blev frafiltreret, vasket 2 gange med vand og tørret under vakuum (¹H-NMR bilag phen 17: (200 MHz, CDCl₃) δ 1.48 (t, 7.1 Hz, 6 H), 4.53 (mp, 4 H), 8.54 (s, 2H), 9.47 (s, 2 H) NMR data stemmer overens med værdier givet i reference 12). Udbytte 3,03 g (91 %) grå-hvidt stof. NMR viser at stoffet er rent. For at være sikker på at der ikke var uorganiske salte i produktet, blev det filtreret gennem silica (dichlormethan:methanol 20:1 og lidt triethylamin for at fjerne haledannelse). Udbytte efter filtrering: 2,94 g. (89 %) hvidt stof. Stoffet kunne omkrystalliseres i en methanol-ethanolblanding.

Anden syntese af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin

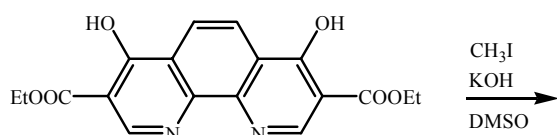
Metode fra reference 12 blev fulgt nøjagtigt



Syntesen blev udført som første syntese, men ved tilsætning af reaktionsblandingen til ammoniakvandet, blev temperaturen ikke holdt så lav (nåede 80 °C). Følgende mængder blev benyttet: 0,6 g (1,7 mmol) 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin, 5 ml phosphoroxychlorid og 20 ml ammoniakvand. Efter syntesen viste ¹H-NMR, at stoffet

var forurenset med cika 40 % af et ukendt stof. Stoffet blev rensat ved flashkromatografi (silica med kloroform). Udbytte 0,20 g (30 %). $^1\text{H-NMR}$ samsvarende med reference 12.

Reaktion mellem 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin og metyliodid

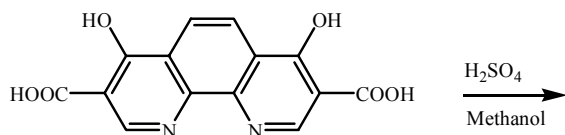


122 mg (0,27 mmol) 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin blev opløst i 2 ml DMSO med varme og 122 mg (2,18 mmol) kaliumhydroxid blev tilsat. Ved tilsætning af 0,07 ml (1,1 mol) metyliodid udfældede der sig et kraftigt hvid-gult bundfald. Reaktionen blev fulgt ved at udtage en prøve, filtrere den, vaske bundfaldet med vand og tage $^1\text{H-NMR}$ af det. Den blev fulgt på denne måde over 2 timer, uden der kunne konstateres en ændring i bundfaldet fra start til slut. ($^1\text{H-NMR}$ bilag phen 18).

Stoffet kunne ikke opløses i kloroform, dichlormethan og ether, så det var ikke umiddelbart muligt, at oprense det ved flashkromatografi.

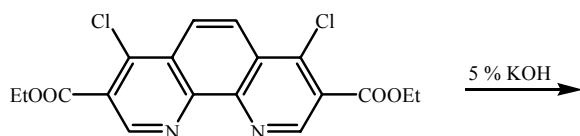
Det antages, at det udfældede stof er et metyliodid salt af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin.

Reaktion mellem 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin og methanol ved syre katalyse



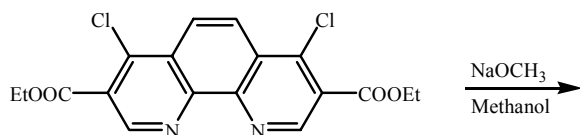
2 ml methanol blev tilsat 100 mg (mmol) 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin og 0,15 ml koncentreret svovlsyre og opvarmet til reflux i 18 timer. Efter nedkøling blev det hvide stof frafiltreret, vasket med methanol og tørret under vakuum ($^1\text{H-NMR}$ bilag phen 19). Udbytte 86 mg.

Hydrolyse af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin



65,6 mg (0,17 mmol) 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin blev refluxet i 3 timer i 2 ml 5 % kaliumhydroxid. Efter nedkøling blev blandingen forsuret med 4 M saltsyre, filtreret og det hvide stof vasket med 4 M saltsyre og vand. Stoffet blev tørret på vakuum (¹H-NMR bilag phen 20a og b). Udbytte 45 mg. Esteren var tydeligvis blevet hydrolyseret, men der var også andre produkter end disyren.

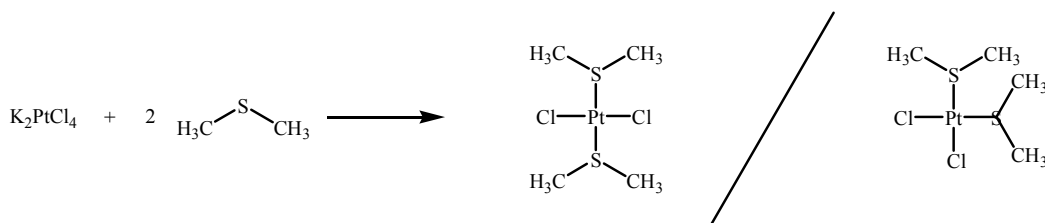
Transesterfisering af 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin



30 mg (0,076 mmol) 4,7-dichlor-3,8-dicarbethoxy -1,10-phenanthrolin blev tilsat 5 ml 0,5 M natriummethanoat i methanol, og blandingen blev refluxet natten over. Efter nedkøling blev opslæmningen inddampet, det faste stof opslæmmet i 10 ml vand og forsuret med 4 M saltsyre. Dette medførte fældning af et hvidgult stof, som blev vasket 1 gang med vand og tørret under vakuum (¹H-NMR bilag phen 21a og b). Udbytte 80 mg. Esteren er blevet hydrolyseret, men der er også flere andre produkter end disyren.

Syntese af platindichlorid komplekser

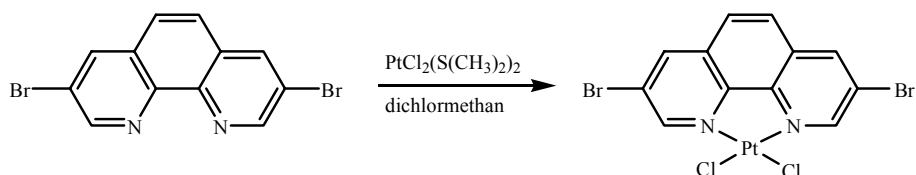
Syntese af dichlorobis(dimethyl sulfid)platin(II)



Metode fra reference 17 blev fulgt

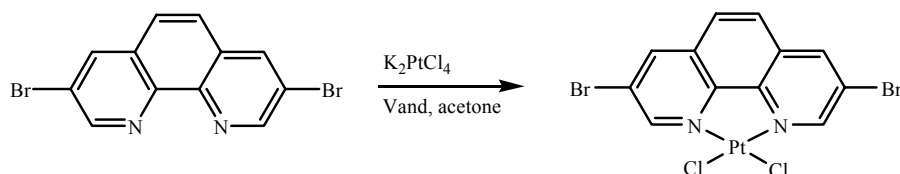
1,0 g (2,4 mmol) kaliumplatin(II)tetrachlorid blev opløst i 14,2 ml vand og placeret under nitrogen atmosfære. 1,3 ml (18 mmol) dimethylsulfid blev tilsat den rødbrune opløsning og den blev opvarmet til 80 °C. Når opløsningen var blevet helt gul og uden bundfald, blev den kølet til stuetemperatur og udtrukket med 3x10 ml dichlormethan, som efter tørning over magnesiumsulfat blev indampet til tørhed (NMR bilag phen 22: (200 MHz, CDCl_3) δ 2.50 (mp, $^3\text{J}(\text{Pt}-\text{H}) = 24.6 \text{ Hz}$)). Udbytte 0,74 g (81 %).

Første syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks



31,7 mg (0,094 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev opløst i 2 ml tør dichlormethan, hvorefter 35,7 mg (0,093 mmol) dichlorobis(dimethyl sulfid)platin(II) blev tilsat og nitrogenatmosfære blev oprettet. Opløsningen blev omrørt en time og en prøve udtaget. Denne blev indampet og et ^1H -NMR optaget. Det viste kun udgangsstofferne, og derfor blev opløsningen refluxet en time og endnu et ^1H -NMR optaget på samme måde. Det viste også kun udgangsstofferne, og idet dichlorobis(dimethyl sulfid)platin(II) ikke er stabil ved højere temperaturer, blev forsøget afbrudt.

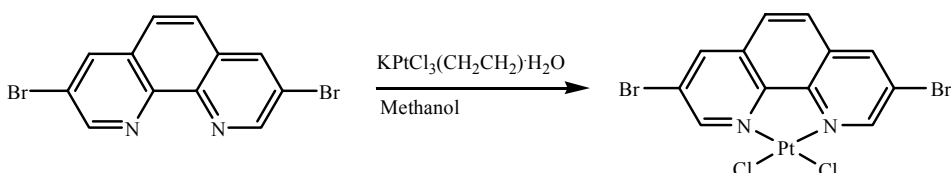
Anden syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks



Metode fra reference 18 for 1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks blev fulgt.

204,7 mg (0,49 mmol) kaliumplatin(II)tetrachlorid blev opløst i 10 ml vand. Samtidig blev 313 mg (0,93 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin opløst i 6 ml acetone og 1 ml 1 M hydrogenchlorid i ether. De to opløsninger blev blandet, hvilket gav et orange-brunt bundfald og den fremkomne opslæmning stod ved 65 °C i 10 timer. Dette gav et kraftigt orange bundfald, som blev frafilteret, vasket med vand og ether og tørret (^1H -NMR bilag phen 23: (200 MHz, DMSO-d_6) δ 8.26 (s, 2 H), 8.87 (s, 2 H), 9.23 (s, 2H)). Udbytte 200 mg orange stof. Stoffet var meget lidt opløseligt i kloroform, dichlormethan og DMSO, og derfor er ^1H -NMR spektret ikke særlig godt, men det viser, at hovedproduktet er noget andet end udgangsstoffet, og at der er mere end et stof i produktet.

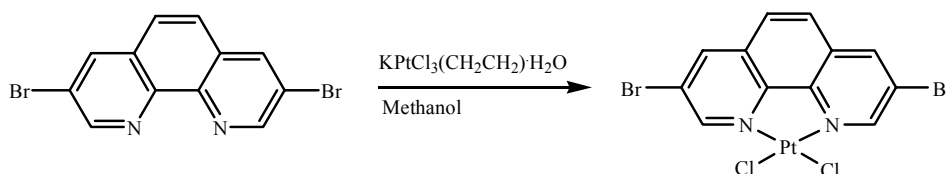
Tredie syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks



Standard metoden for kobling med Zeises salt blev benyttet (19).

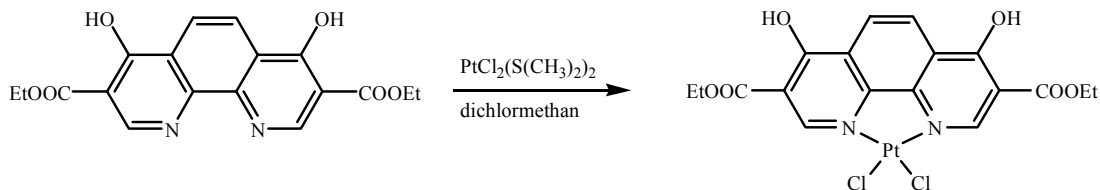
114 mg (0,29 mmol) Zeises salt blev opløst i 3,3 ml tør methanol og 111 mg (0,32 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin blev tilsat ved 0 °C over 10 min. Opslæmningen blev omrørt i 56 timer og det orange bundfald filtreret fra, vasket med kold methanol og tørret under vakuum (MS bilag phen 24, smeltepunkt. over 300 °C). Udbytte 161 mg (93 %) orange stof. MS viste kun $m/z = 416$, som kan være forureningen af tribromeret phenanthrolin i udgangsstoffet, men idet smeltepunktet er meget højt på produktet, så ses det sandsynligvis ikke i MS-spektret. Produktet var meget lidt opløseligt i kloroform, dichlormethan og DMSO ved rumtemperatur.

Fjerde syntese af 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks



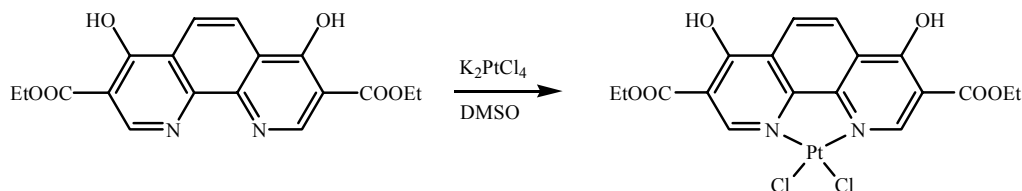
Ovenstående metode blev fulgt med følgende mængder: 100 mg (0,26 mmol) Zeises salt, 3,3 ml methanol og 87,4 mg (0,26 mmol) 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin. Et NMR blev optaget ved at opløse det orange stof ved opvarmning i DMSO (^1H -NMR bilag phen 25: (200 MHz, DMSO-d_6) δ 8.02 (s, 2 H), 8.86 (d, $J = 2.0$ Hz, 2 H), 9.15 (d, $J = 2.0$ Hz, 2H)). Udbytte 145 mg (92 %).

Første syntese af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks



32 mg (0,090 mmol) 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin blev opslæmmet i 2 ml tør dichlormethan og 38 mg (0,097 mmol) dichlorobis(dimethylsulfid)platin(II) blev tilsat. Nitrogen atmosfære blev oprettet og opslæmningen blev omrørt i 2 timer og 15 min. En prøve af bundfaldet blev udtaget og testet med NMR. Dernæst blev opslæmningen opvarmet til reflux i 2 timer, for så at blive kølet til rumtemperatur, filtreret og det faste stof tørret under vakuum. ^1H -NMR var magen til det efter 2t15min ved rumtemperatur (^1H -NMR bilag phen 26). Stoffet var dårligt opløseligt i DMSO og kloroform, og alt var ikke opløst ved optagelse af NMR.

Anden syntese af 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks



Metoden fra reference 20 for (3,4,7,8)-tetramethyl-1,10-phenanthrolin platindichlorid kompleks blev fulgt.

121 mg (0,34 mmol) 3,8-dicarbethoxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin blev opløst i 10 ml DMSO ved opvarmning til 80 °C. En opløsning af 140 mg (0,34 mmol) kaliumplatin(II)tetrachlorid opløst i 1 ml vand og 3 ml DMSO blev ligeledes opvarmet til 80 °C og tilsat phenanthrolin opløsningen. Den samlede blanding stod med omrøring i 3 dage, hvilket gjorde den grøn med lidt hvidt bundfald i. Bundfaldet var ikke opløseligt i kloroform og ether. En prøve af opløsningen blev sendt til elektrospay MS (bilag phen 27). Det så ikke umiddelbart ud til at der var noget platin kompleks til stede i opløsningen ifølge MS.

MOF synteser med phenanthroliner

Det blev forsøgt at lave en MOF med 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin, Yttriumnitrat og kaliumplatin(II)tetrachlorid. Reaktion 1:4:1 i DMF ved opvarmning i mikrobølgeovn til 100 °C i 12 timer. Dette gav et pulver, som der blev taget et pulver røntgendiffraktogram af (bilag phen 28a). Desværre viste diffraktogrammet at det dannede pulver var kaliumchlorid (diffraktogram bilag phen 28b).

Referencer

- 1 Yutaka Saitoh *et al.*, Can. J. Chem. **1997**, 75, 1336
- 2 Dimitrios Tzalis *et al.*, Tetra. Lett., **1995**, 36, 3489
- 3 Christophe Boldron *et al.*, Syn. Lett. **2001**, 10, 1629
- 4 Henry Gilman *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **1941**, 63, 1553
- 5 Jacob W. Ciszek *et al.*, Tetra. Lett., **2004**, 45, 1801
- 6 Mark H. Norman *et al.*, J. Med. Chem., **2000**, 43, 4288
- 7 Maria-Jesus Blanco *et al.*, Org. Lett., **2000**, 20, 3051
- 8 Francis H. Case, J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 3994
- 9 Peter Belser *et al.*, Tetra., **1996**, 52, 2937
- 10 H. R. Snyder *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 1320
- 11 Frank F. Molock *et al.*, J. Het. Chem., **1983**, 20, 681
- 12 Bert Verheyde *et al.*, J. Org. Chem., **2001**, 66, 4062
- 13 Christiane Dietrich-Buchecker *et al.*, Tetra. Lett. **1999**, 40, 3395
- 14 Purification of Laboratory Chemicals, 2. ed. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego and D. R. Perrin, **1980**, ISBN: 0-08-022961-1
- 15 Advanced Practical Organic Chemistry, M. Casey, J. Leonard, B. Lygo, G. Procter, **1990**, ISBN: 0-216-9796-x, s. 230
- 16 <http://www.syntheticpages.org/browse.php?&action=1&page=19&id=23>
- 17 Geoffrey S. Hill *et al.* Inorg. Synt., **1998**, 32, 149
- 18 George R. Newkome *et al.*, Organomet., **1989**, 8, 2513
- 19 Intern mail i Tilset gruppen fra Lars Johansson
- 20 W. David McFadyen *et al.*, J. Med. Chem., **1984**, 28, 1113

Konklusion

Min opgave bestod i at syntetisere organiske forbindelser, som kunne bruges til syntese af bifunktionelle platin-MOF strukturer. Det er blevet gjort.

Jeg har fremstillet en diimin ligand og dens platindichlorid kompleks, som begge var kendt fra litteraturen, men jeg har optimeret syntesebetingelserne, så komplekset er lettere tilgængeligt for fremtidige MOF synteser. Syntese af andre diimin ligander har også været undersøgt.

Desuden har jeg gjort 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre og dens platindichlorid kompleks let og billigt tilgængeligt for gruppen i rigtig gode udbytter, hvilket har resulteret i at forskningen på MOF synteser med disse forbindelser, kunne intensiveres. Dette har allerede givet os materiale nok til en artikel (manuskriptudkast vedlagt).

Det største arbejde har været lagt i 1,10-phenanthrolin synteser, og her har jeg fremstillet et par forskellige mulige kandidater for MOF syntese, samt flere metalorganiske komplekser. Mange forskellige syntesemetoder har været benyttet for at få de ønskede forbindelser. Desværre har de fysiske egenskaber til en stor del af de syntetiserede stoffer gjort det vanskeligt at karakterisere dem.

Flere af de syntetiserede ligander og komplekser har allerede været benyttet i MOF synteser af mig selv og andre i gruppen.

Jeg har fået arbejdet med mange forskellige teknikker og meget forskelligt udstyr, som blandt andet har gjort det muligt at indføre karakteriseringsmetoder af organiske molekyler og metalkomplekser, som ellers tidligere primært har været benyttet indenfor faststof kemi.

Apparatur

NMR

NMR spektre blev optaget på Bruker Avance DPX200, DPX300 og DPX500 og kemiske skift er angivet i ppm relativt fra solventet (for ^1H -NMR: CDCl_3 δ 7.24, CD_3OD δ 3.30, D_2O δ 4.63, DMSO-d_6 δ 2.49, DMF-d_6 δ 2.74; for ^{13}C -NMR: DMSO-d_6 δ 39.5), undtagen for ^{195}Pt -NMR hvor $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 2$ ækvivalenter NaBr i D_2O i et kapilærrør, med PtClBr_3^{2-} sat til δ -2380 er brugt som standard. Desuden er der i ^{13}C -NMR i D_2O brugt 3-trimethylsilylpropionsyres natriumsalt- d_4 som intern standard. Alle spektrere er optaget ved 25 °C

MS

EI-MS spektre blev optaget på et VG Prospec sector instrument fra Fissions Instruments ved 70eV og ESI-MS spektre blev optaget på et Micromass Q-ToF-2 massespektrometer. Alle MS spektre er helst optaget uden solventer, men hvor det ikke har kunnet lade sig gøre, er de optaget med acetonitril som solvent.

IR

IR blev optaget på et Perkin Elmer Spectrum One spektrometer.

Elementanalyser

Elementanalyser blev gjort af Ilse Beetz Mikroanalytisches Laboratorium i Kronach Tyskland.

TGA

TGA blev gjort på et Rheometric Scientific STA 1500 instrument under nitrogen med en opvarmningshastighed på 2 °C per minut.

Elektronmikroskopi

Alle elektronmikroskop billeder er taget på et Philips XL 30 Skannende Elektron Mikroskop med hjælp fra tekniker.

Pulverrøntgen diffraktion

Data blev optaget på et Bruker AXS D5000 diffraktometer med Bragg-Brentano geometri. Diffraktometeret var udstyret med et kobberrør, Germanium-monokromator ($\lambda=1.540598$ Å) og PSD (position sensitive detector). Optagelsen skete ved rumtemperatur i luft. Material Studios 3.2 blev brugt til behandling af de opsamlede data.

Smeltepunkter

Smeltepunkter blev fundet på standard smeltepunktsapparater med opvarmning af prøven i kapilærrør i siliconeolie. Alle smeltepunkter er ukorrigerede.

BILAG

Diiminer

Bipyridiner

Biquinoliner

Phenanthroliner

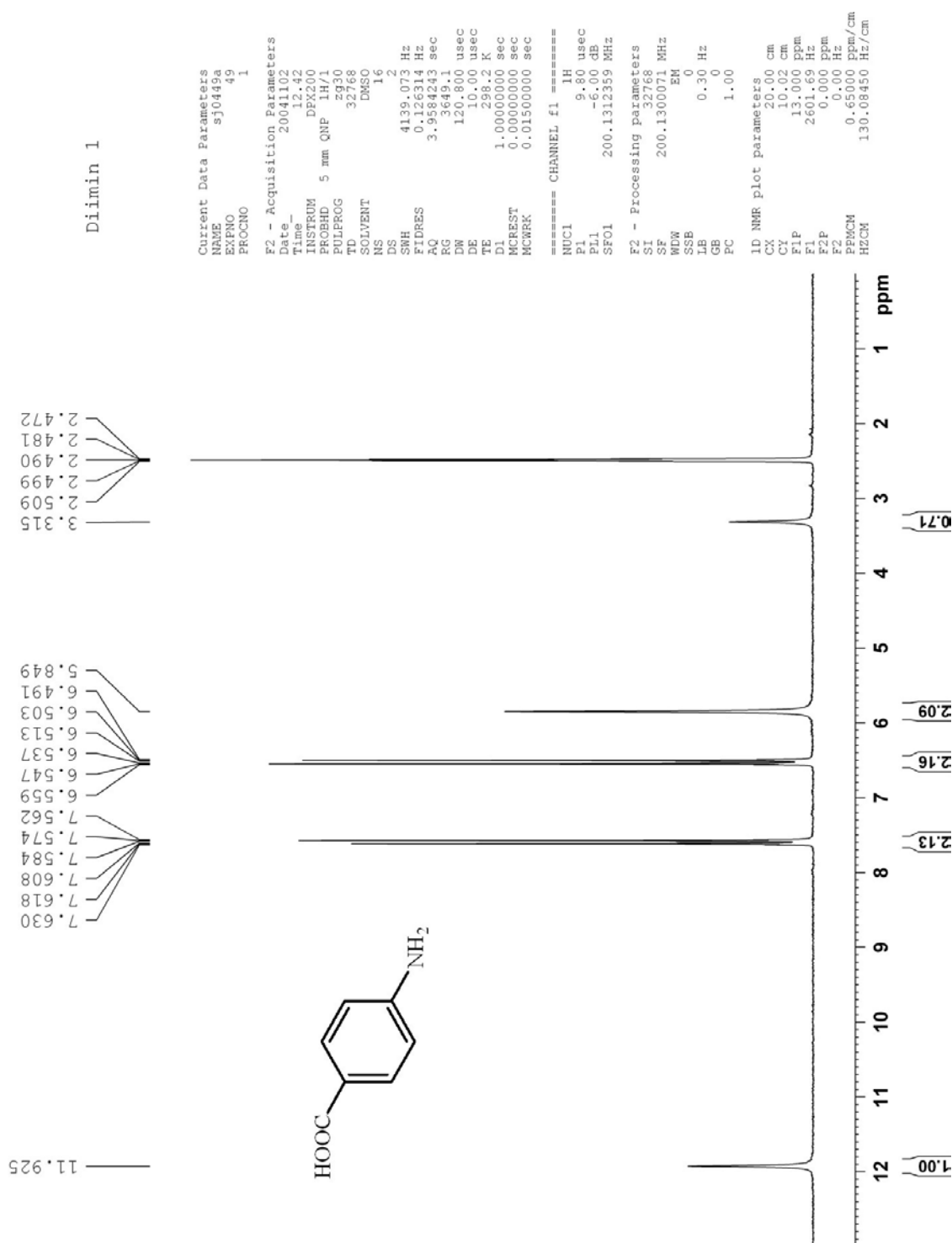
Samlet reference liste

Indsendt manuskript

Poster OKV 2005

Poster OKV 2006

Diimin bilag



7.504
7.446
7.184
6.848
6.770
6.303
6.163
6.047
5.883
3.556
3.281
3.179
3.085
2.994
2.928
2.796
2.632
2.523
2.499
2.490
2.481
2.403
2.335
2.266
2.242
2.171
2.154
2.145
2.131
2.111
2.111
2.075
2.003

Diimin 2

```

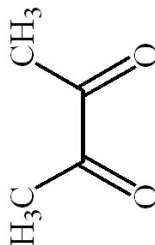
Current Data Parameters
NAME      SJ0449b
EXPNO     49
PROCNO    2

F2 - Acquisition Parameters
Date_     20041102
Time      12.34
INSTRUM   DFX200
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         32768
SOLVENT   DMSO
NS         16
DS         2
SWH        4139.073 Hz
FIDRES     0.126314 Hz
AQ         3.9584243 sec
RG         322.5
DE         120.800 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
MCREST     0.00000000 sec
NCWRK     0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PL1        -6.00 dB
SFO1       200.1312359 MHz

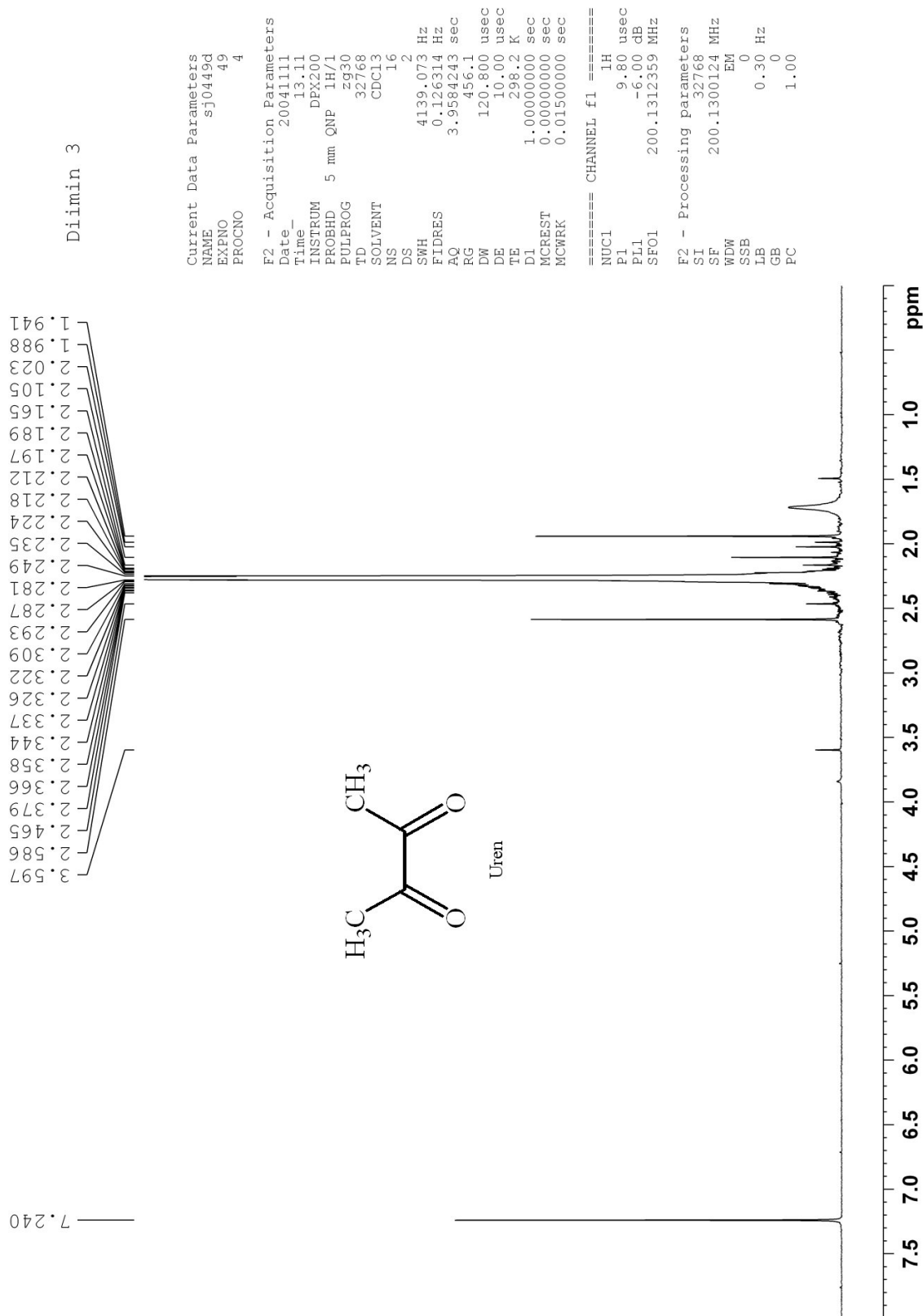
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         200.1300072 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00

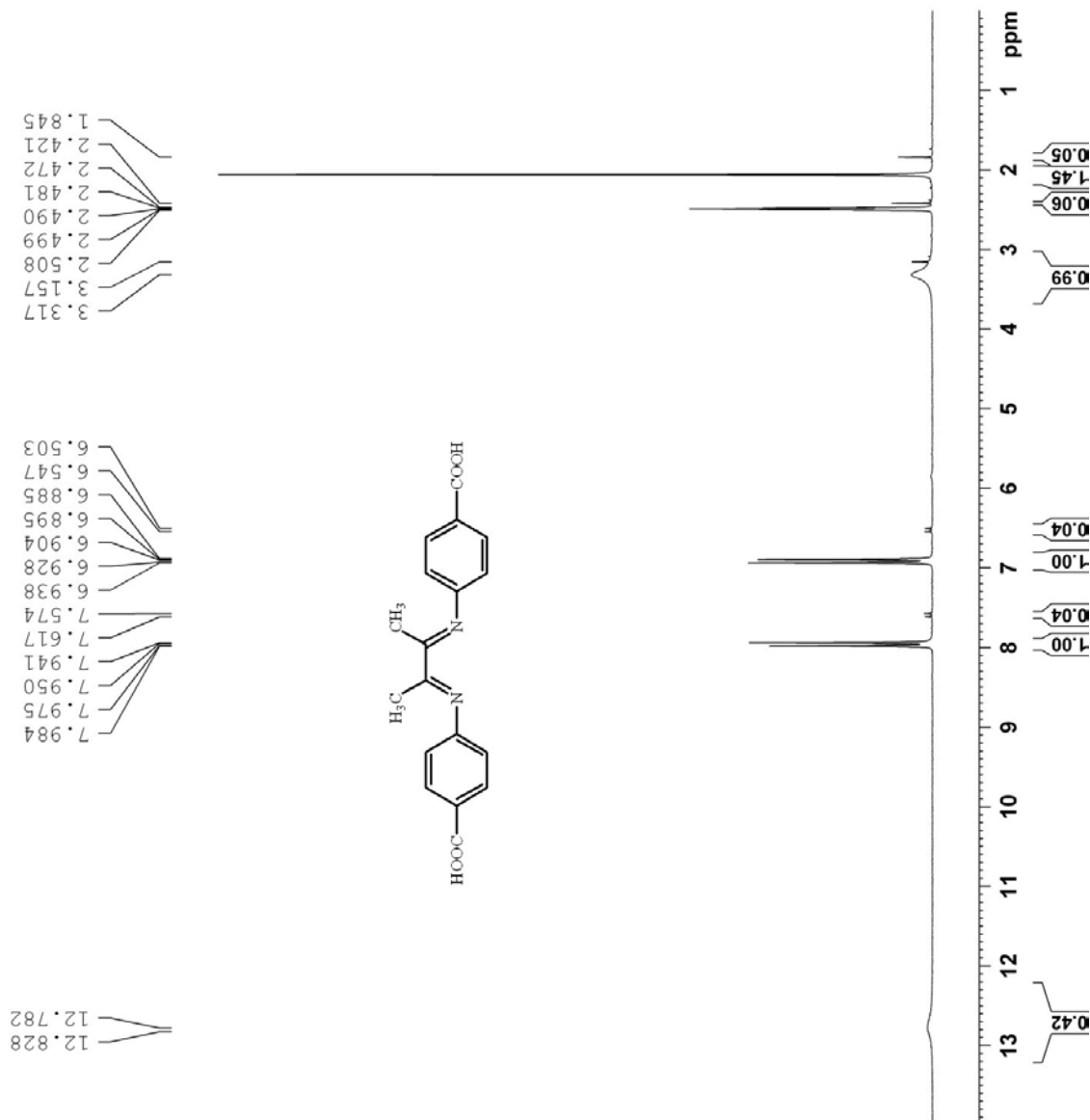
```

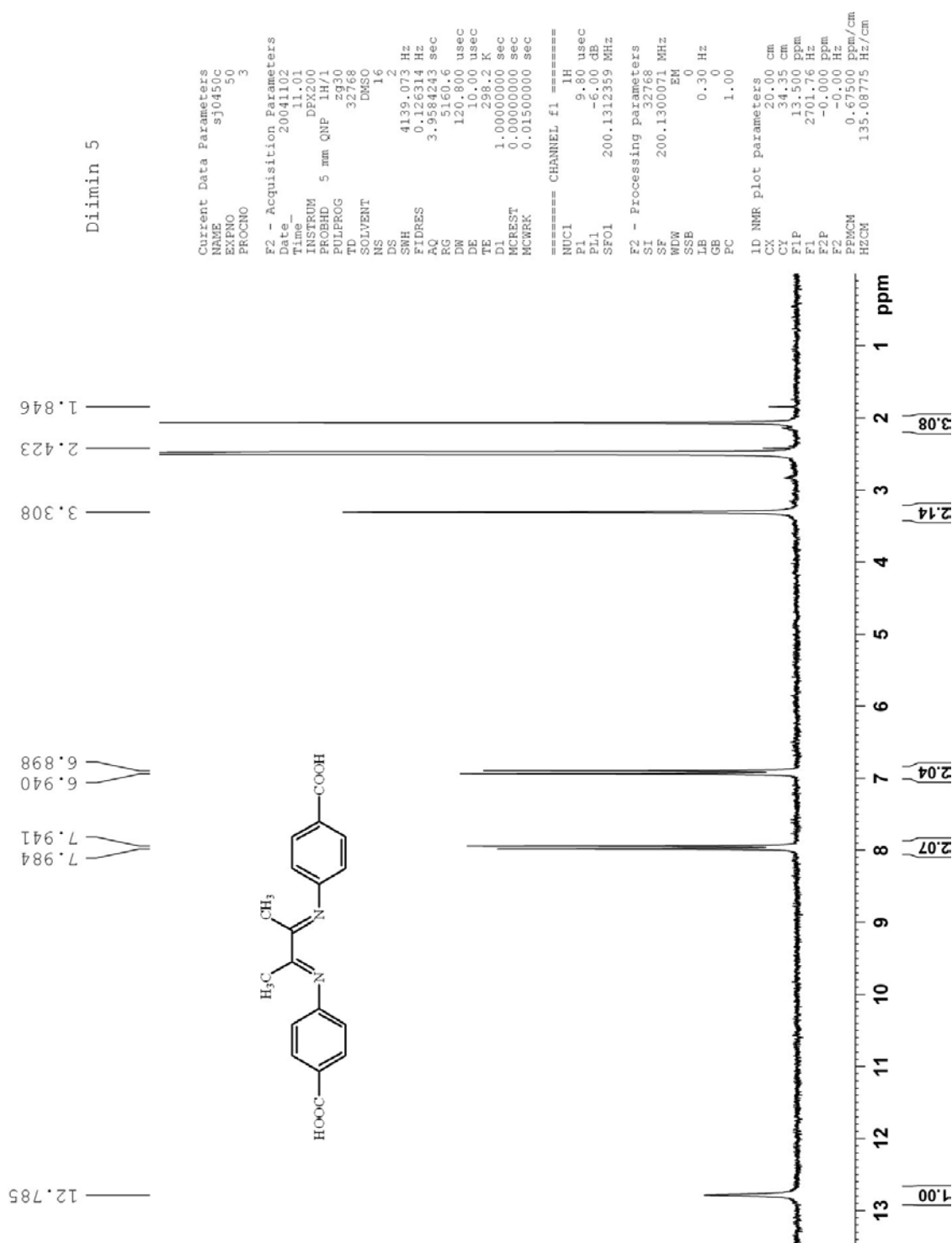


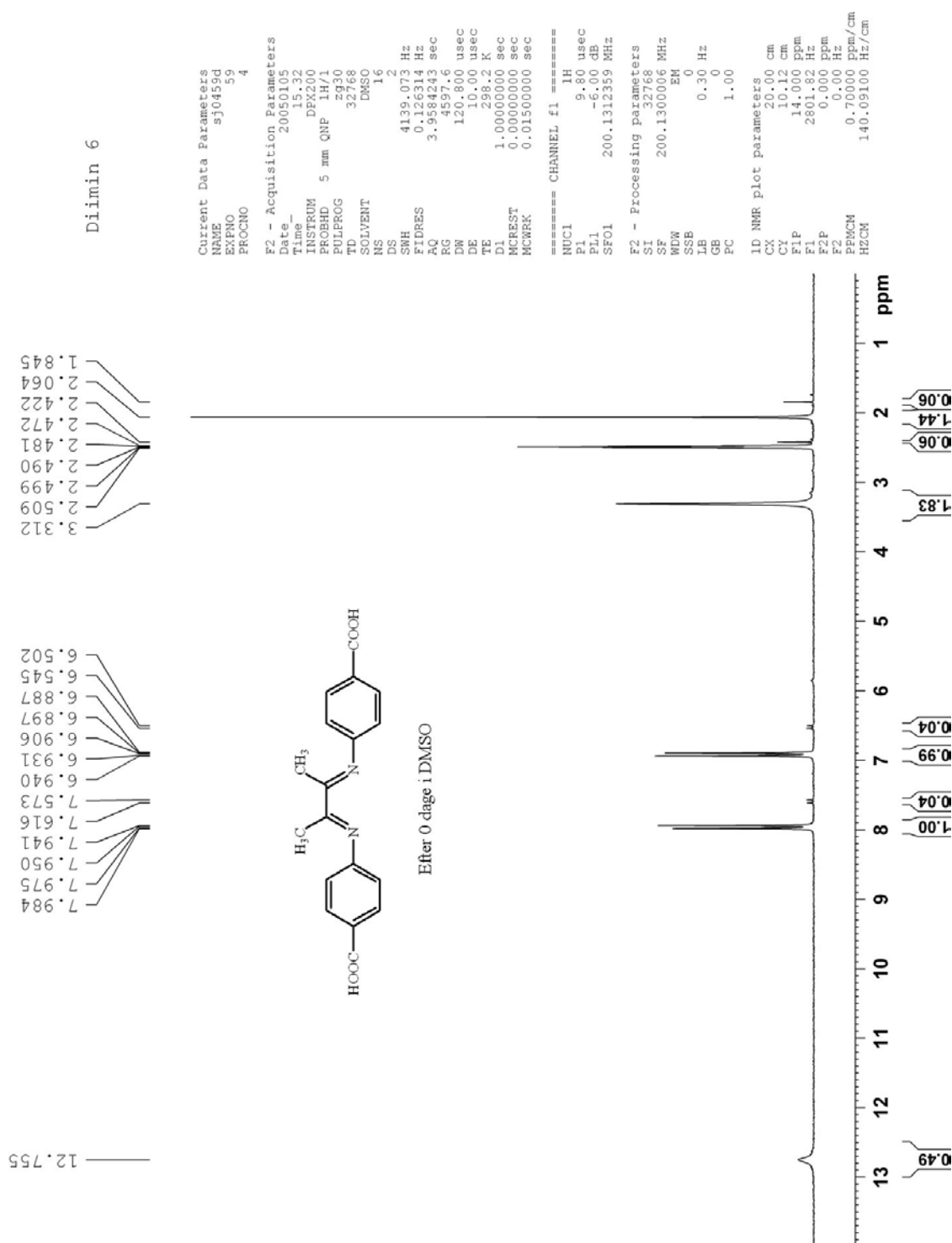
Uren

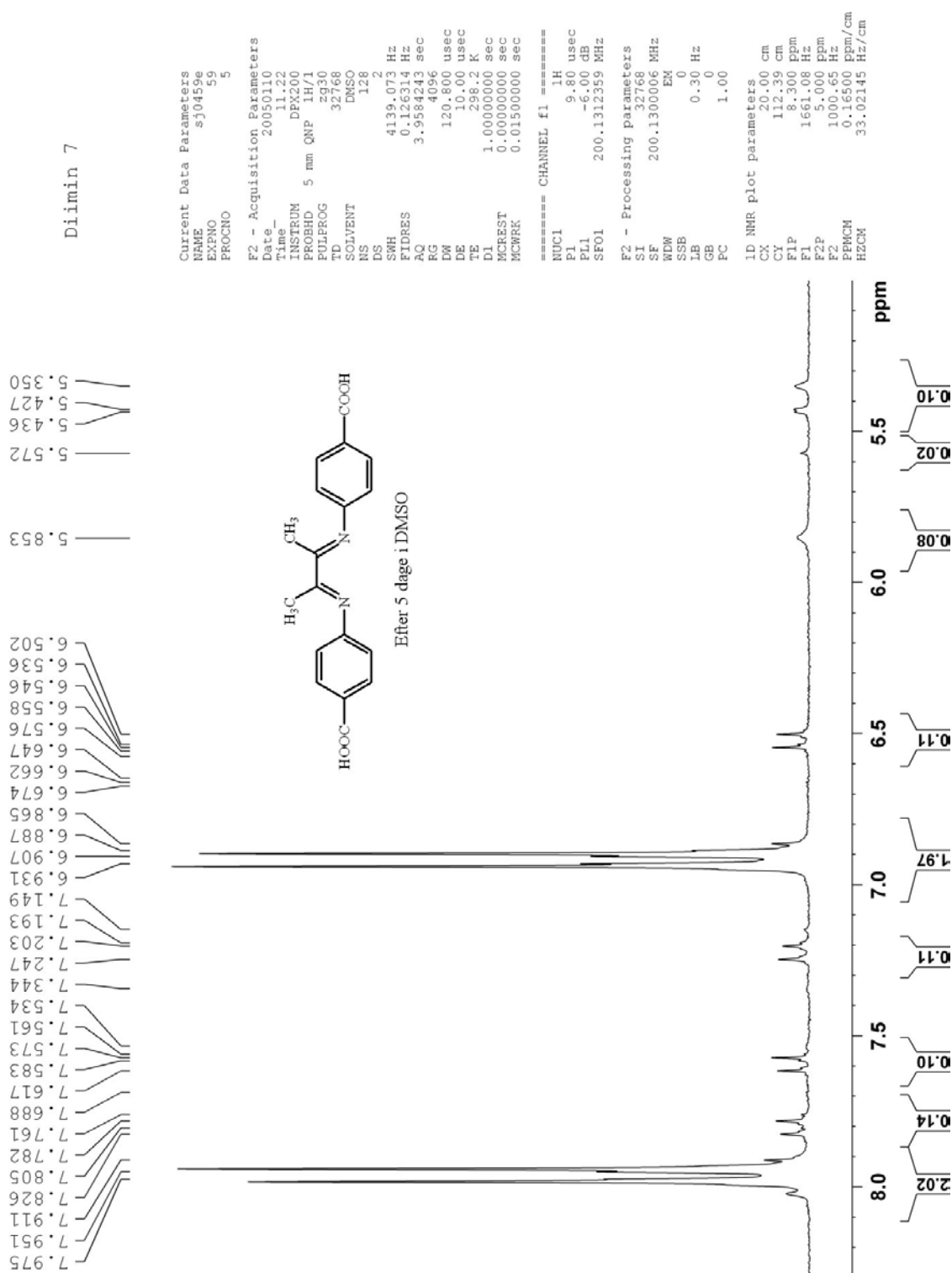
12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 ppm



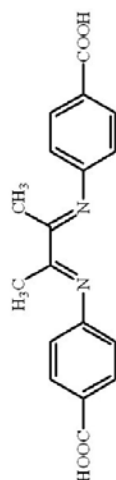
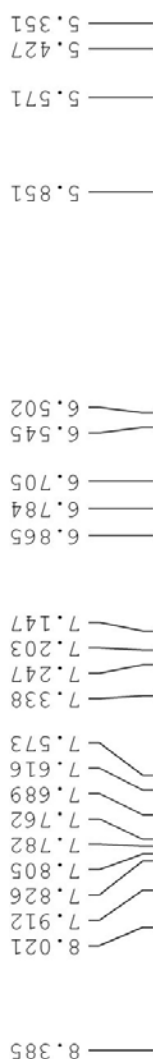






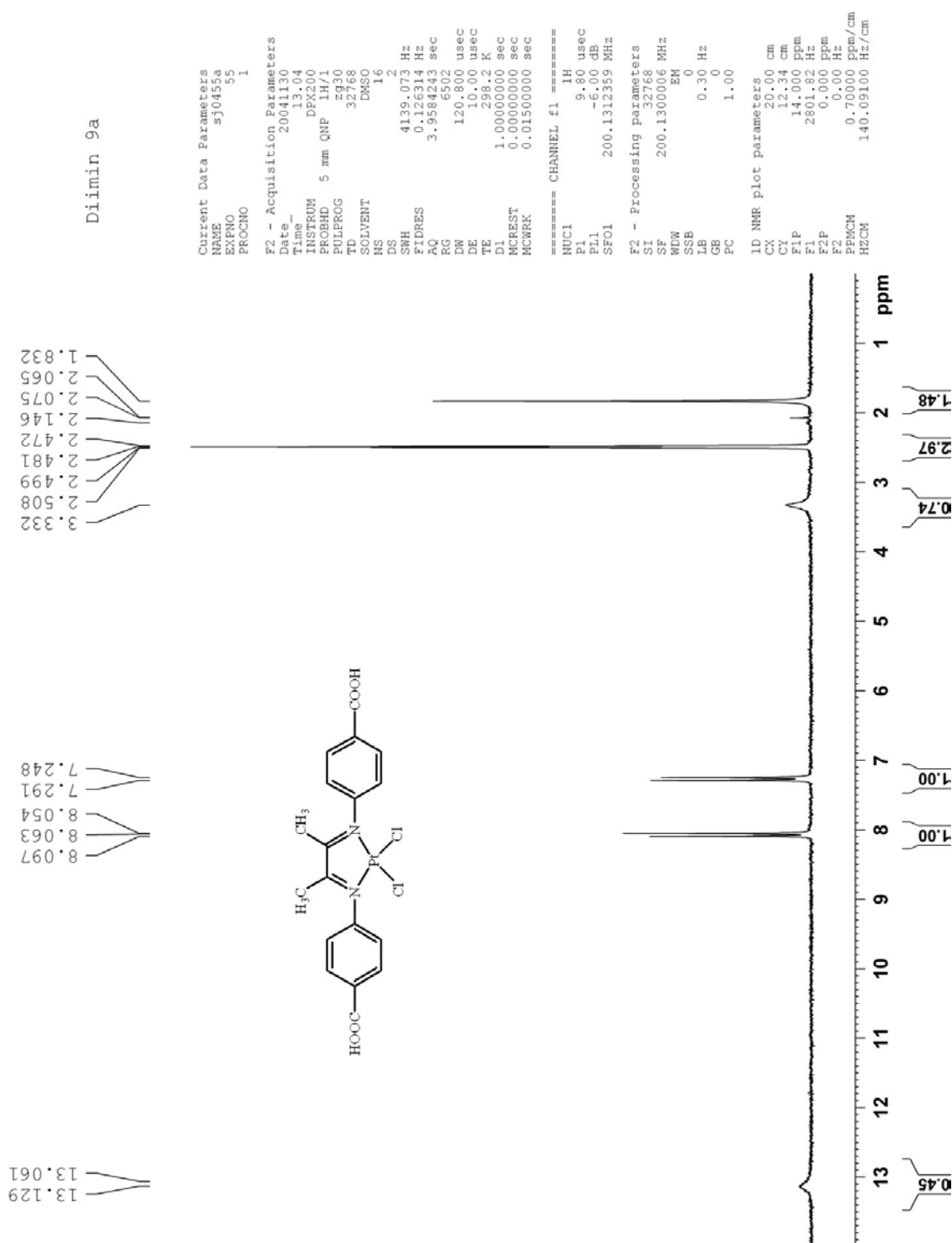


Diimin 8

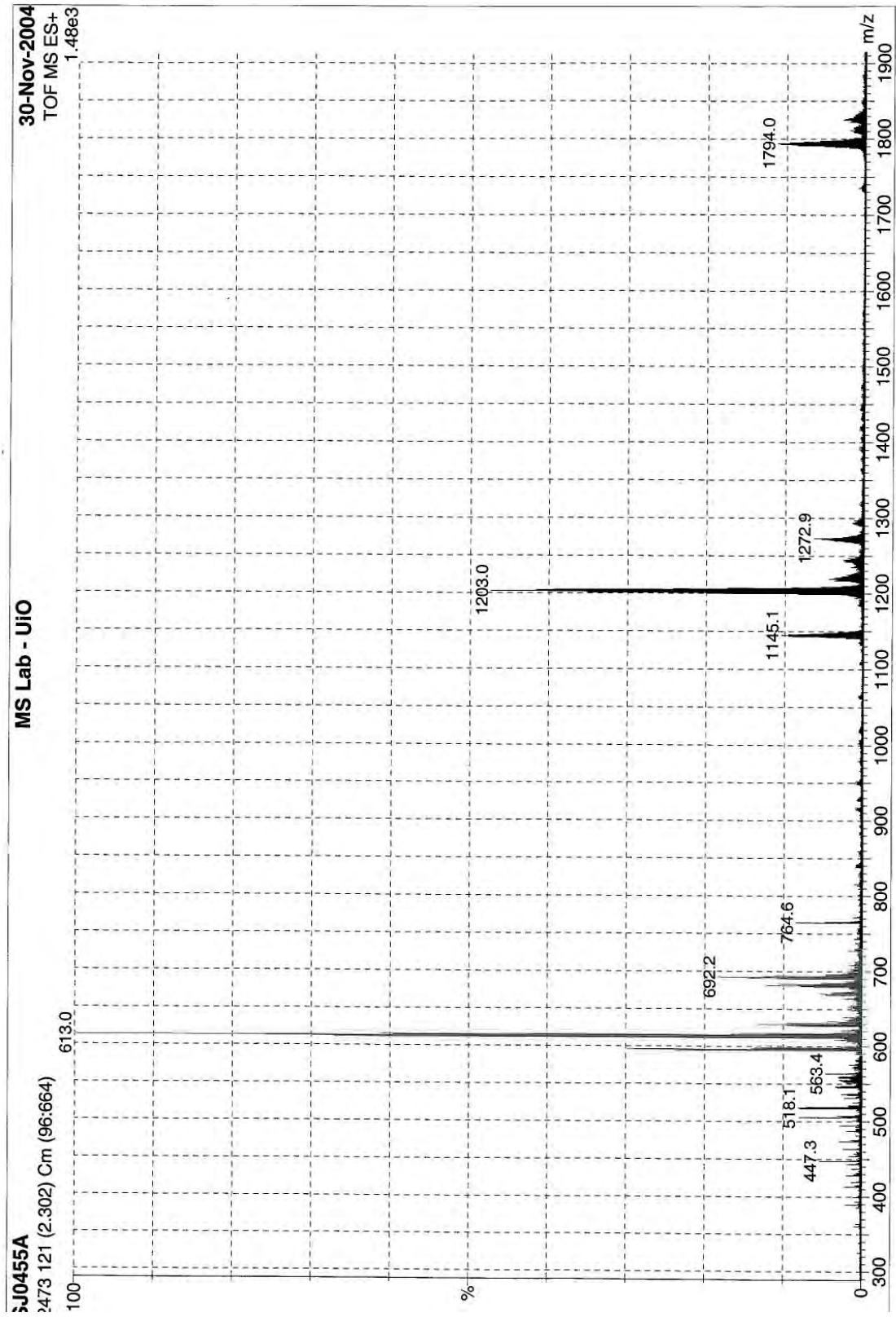


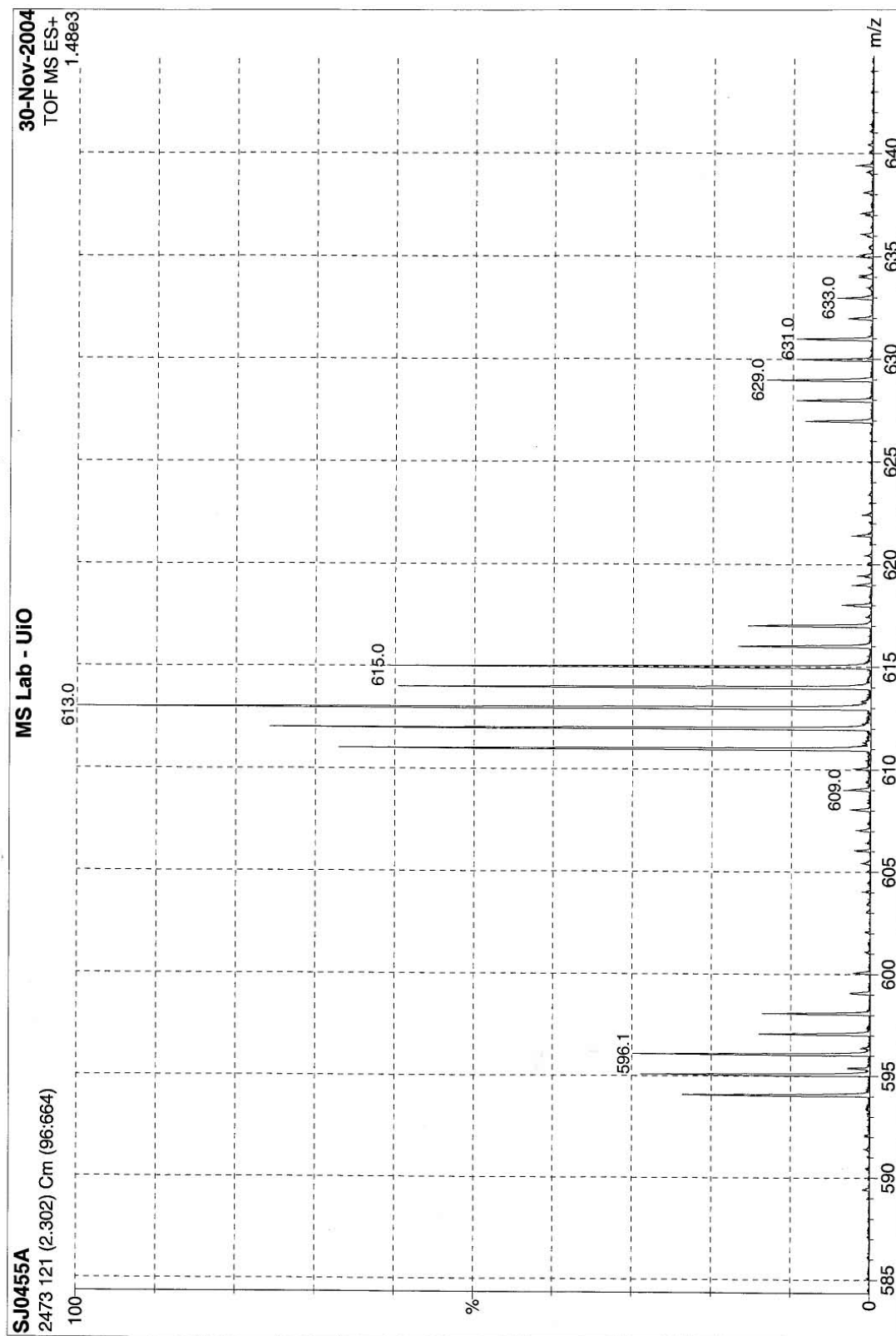
After 20 dage i DMSO

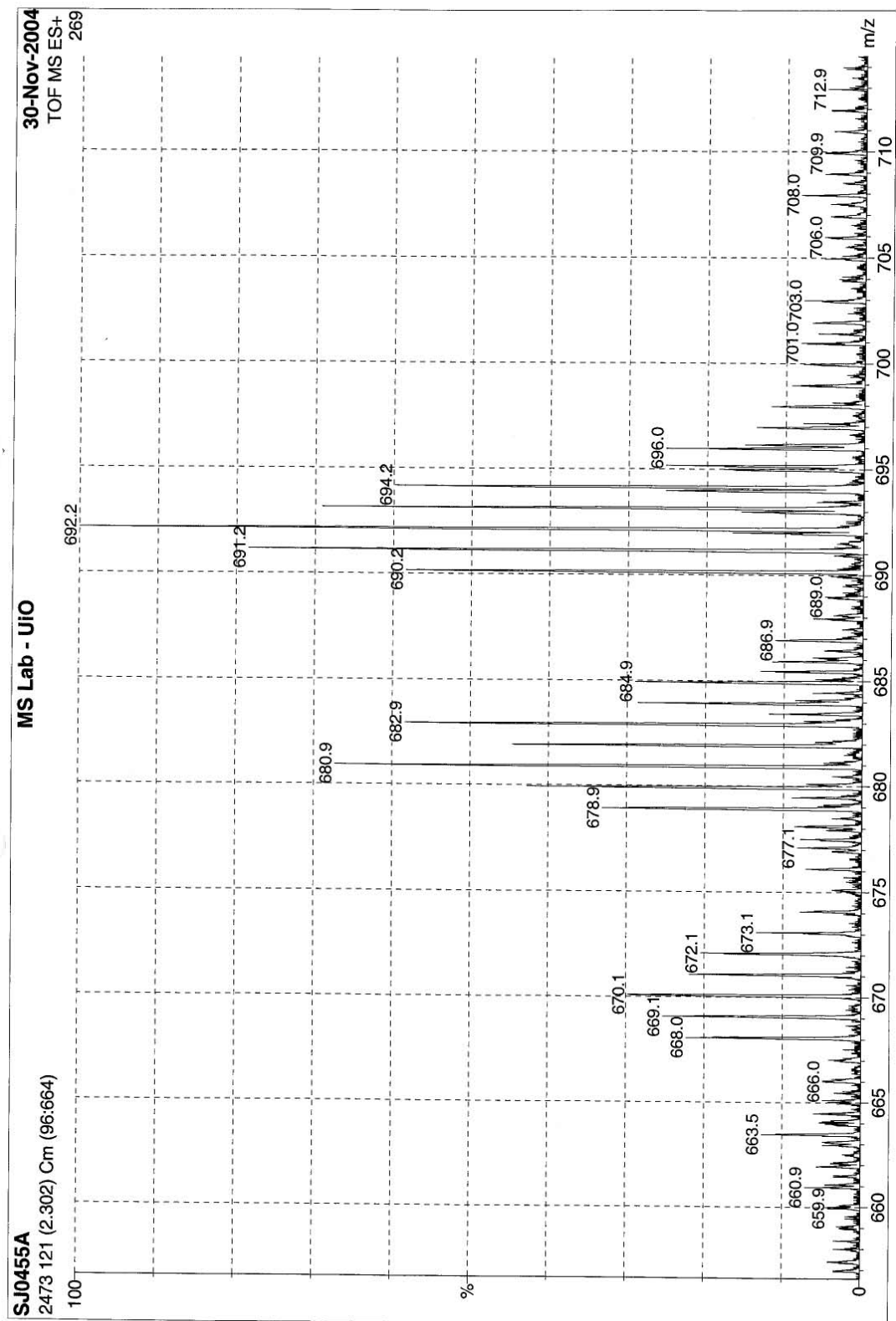
Current Data Parameters
 NAME sj0459g
 EXPNO 59
 PROCNO 7
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20050125
 Time 20.06
 INSTRUM DPA200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 64
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 3649.1
 DW 120.800 usec
 DE 10.00 usec
 TE 298.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRR 0.01500000 sec
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300071 MHz
 WDW ER
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00
 ID NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 45.39 cm
 FL1 8.500 ppm
 FL1 1701.10 Hz
 F2P 5.000 ppm
 F2 1000.65 Hz
 PPMCM 0.17500 ppm/cm
 HZCM 35.02275 Hz/cm

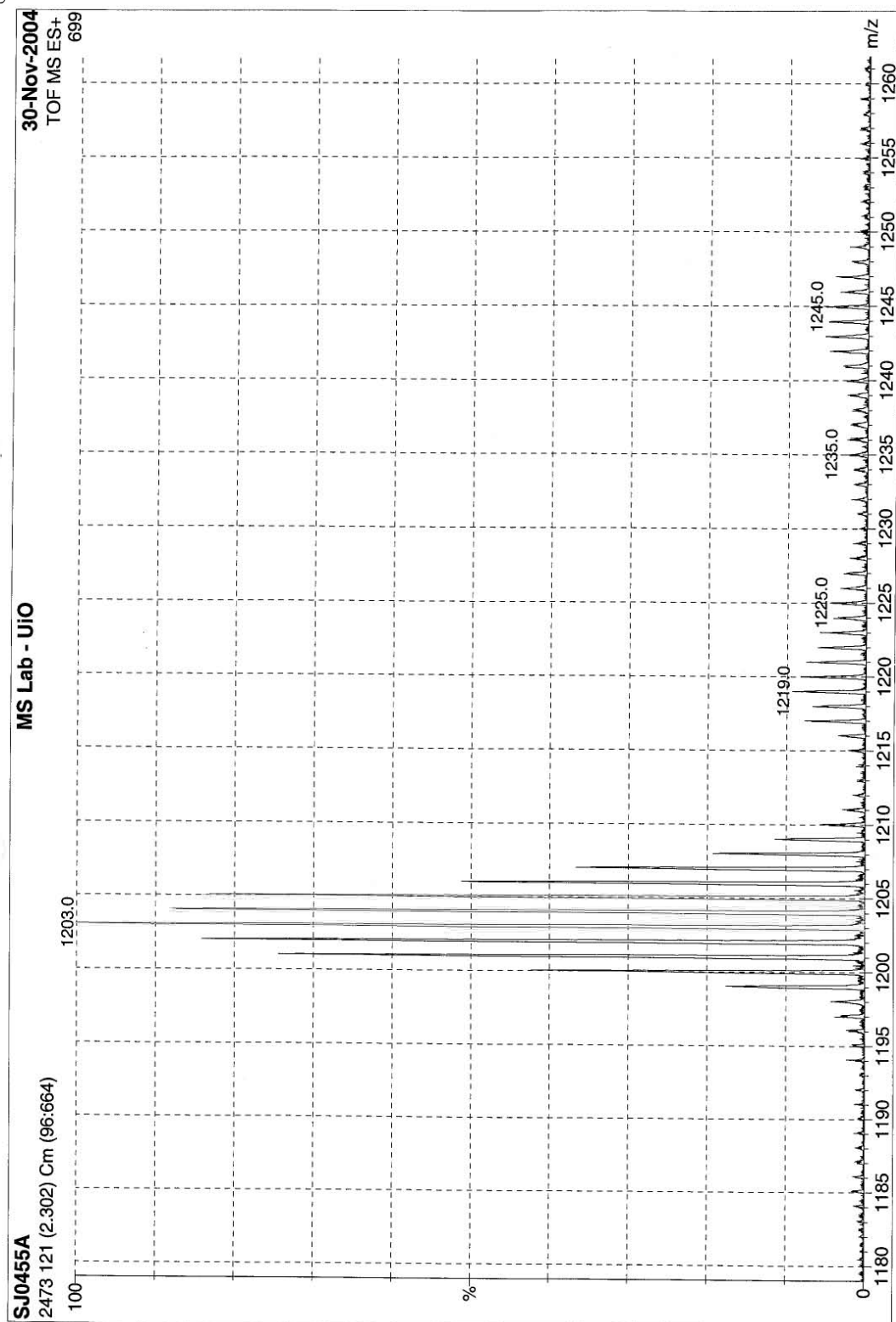


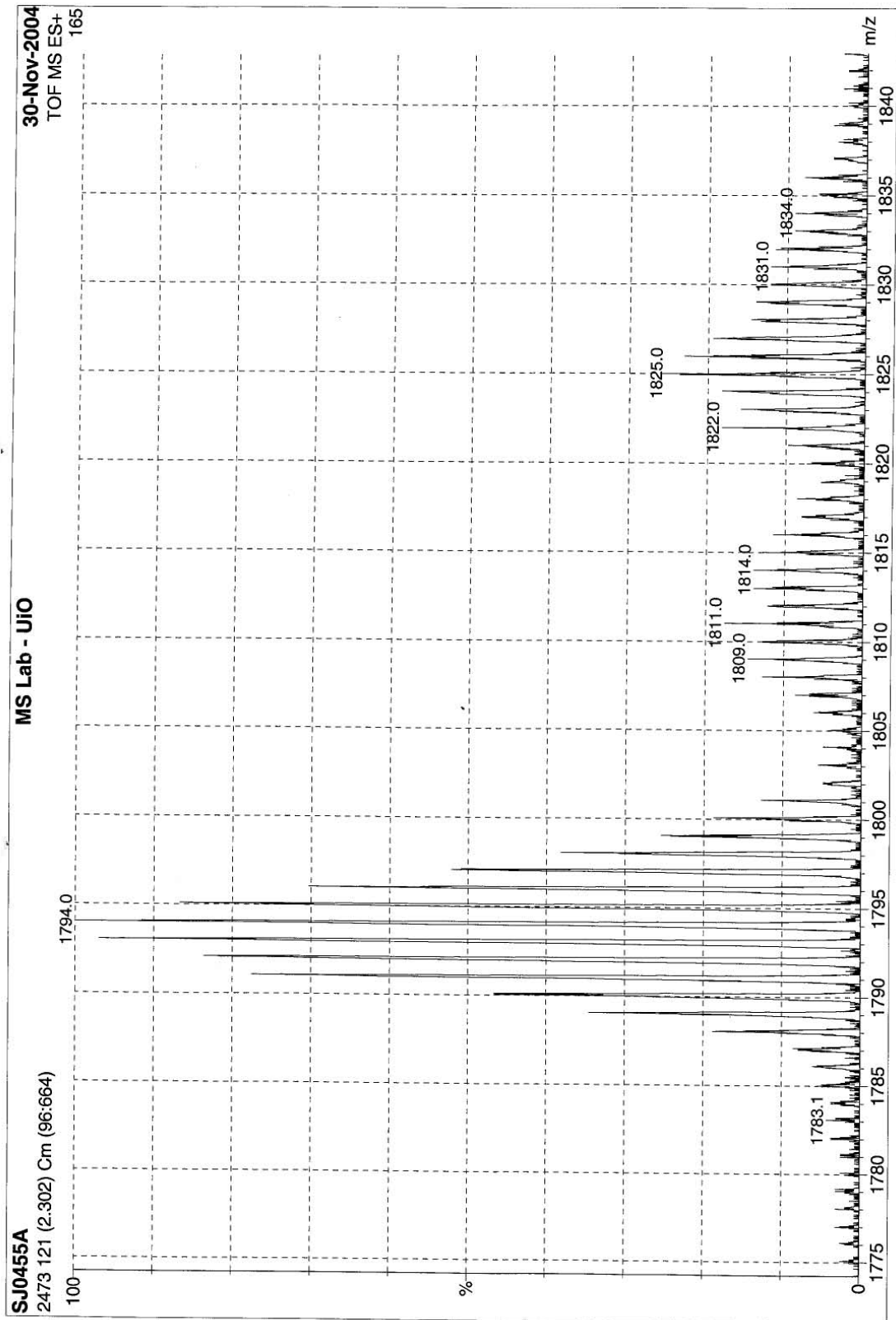
Bilag diimin 9b

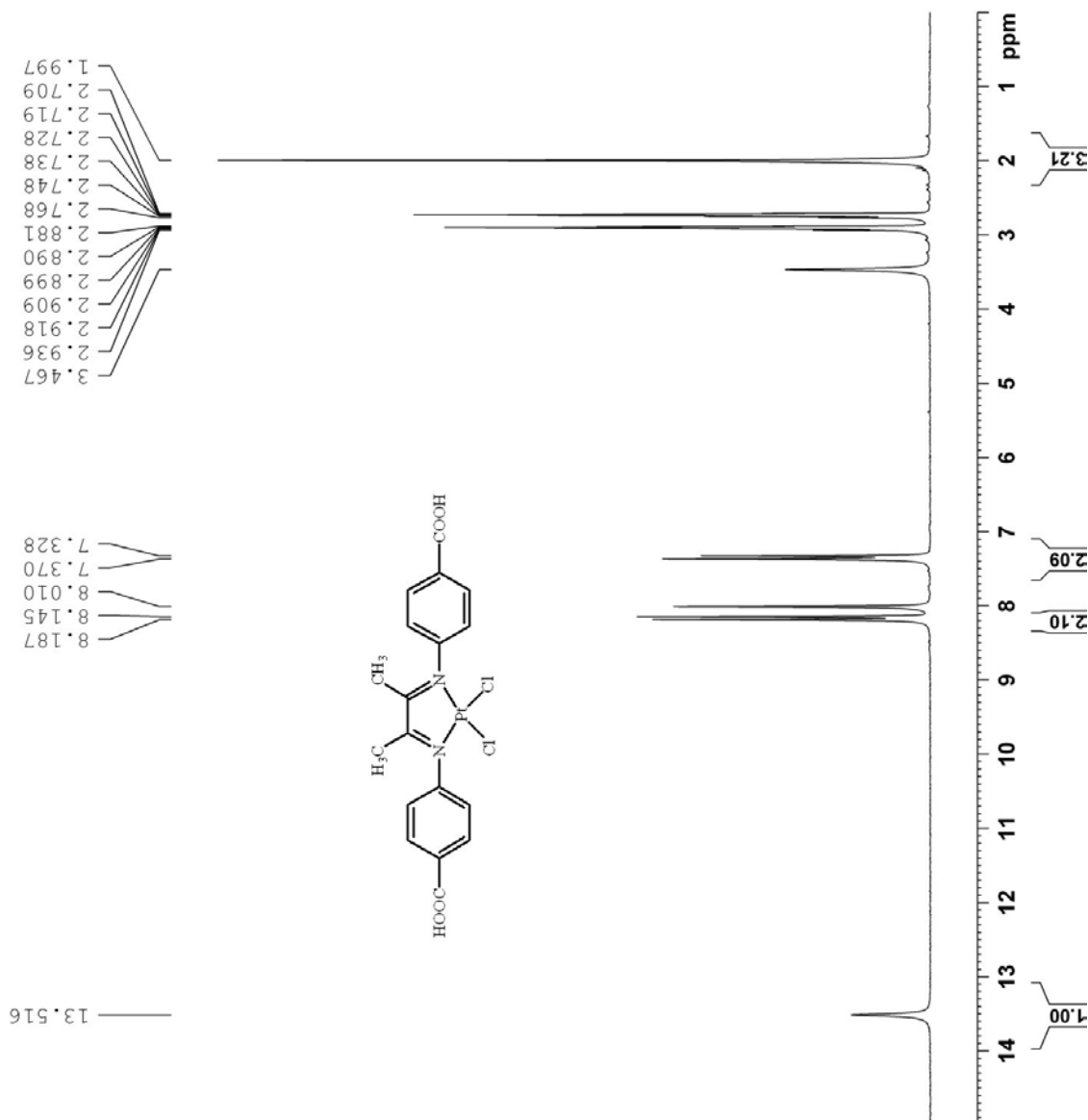








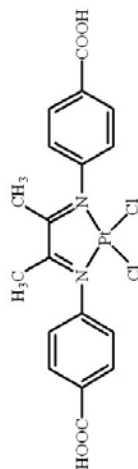




13.134

8.097
8.054
7.291
7.248

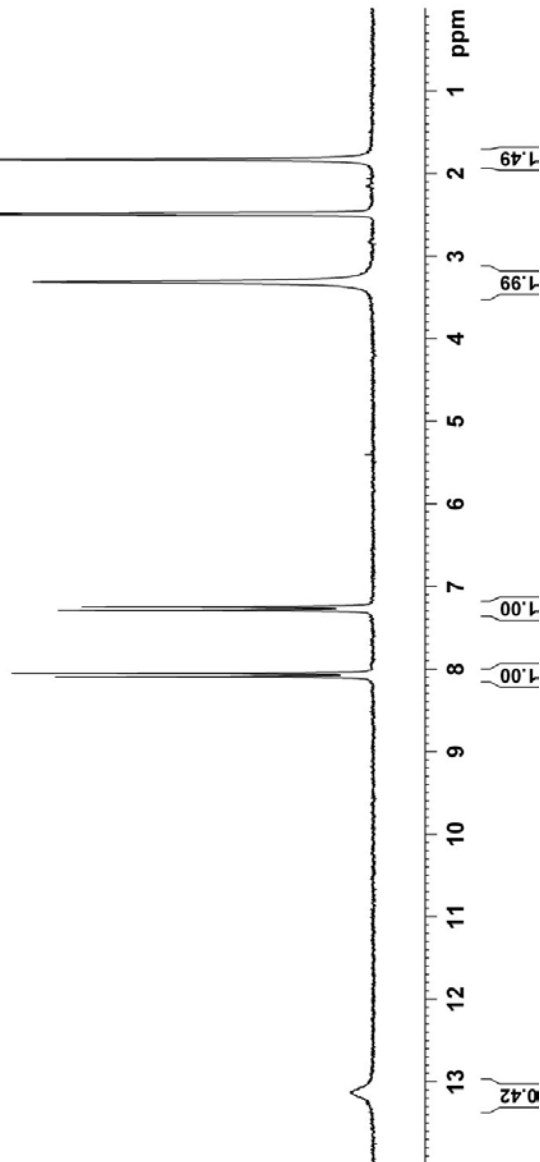
3.316
2.508
2.499
2.490
2.481
2.472
1.832

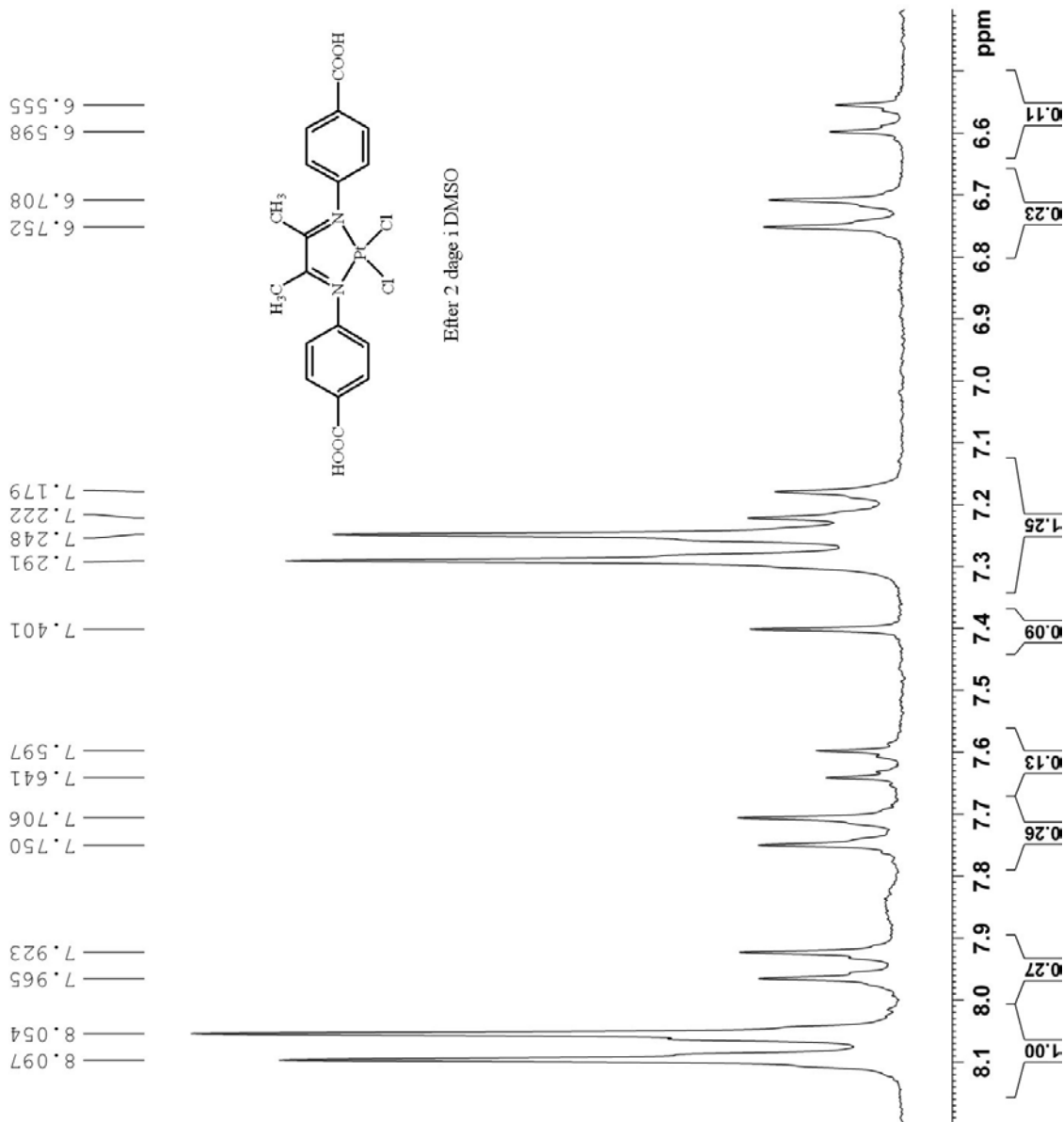


After 0 days i DMSO

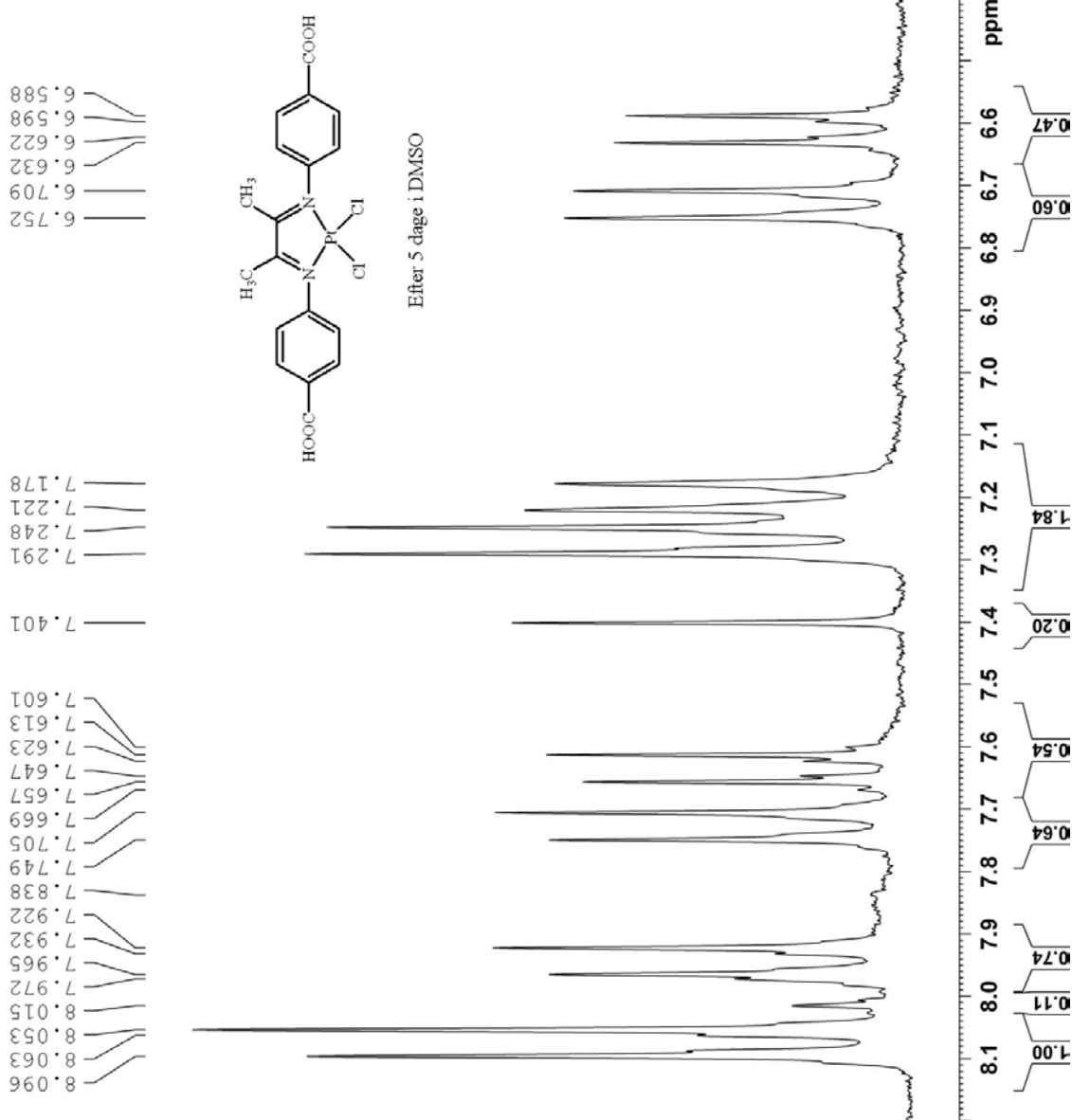
Diimin 11a

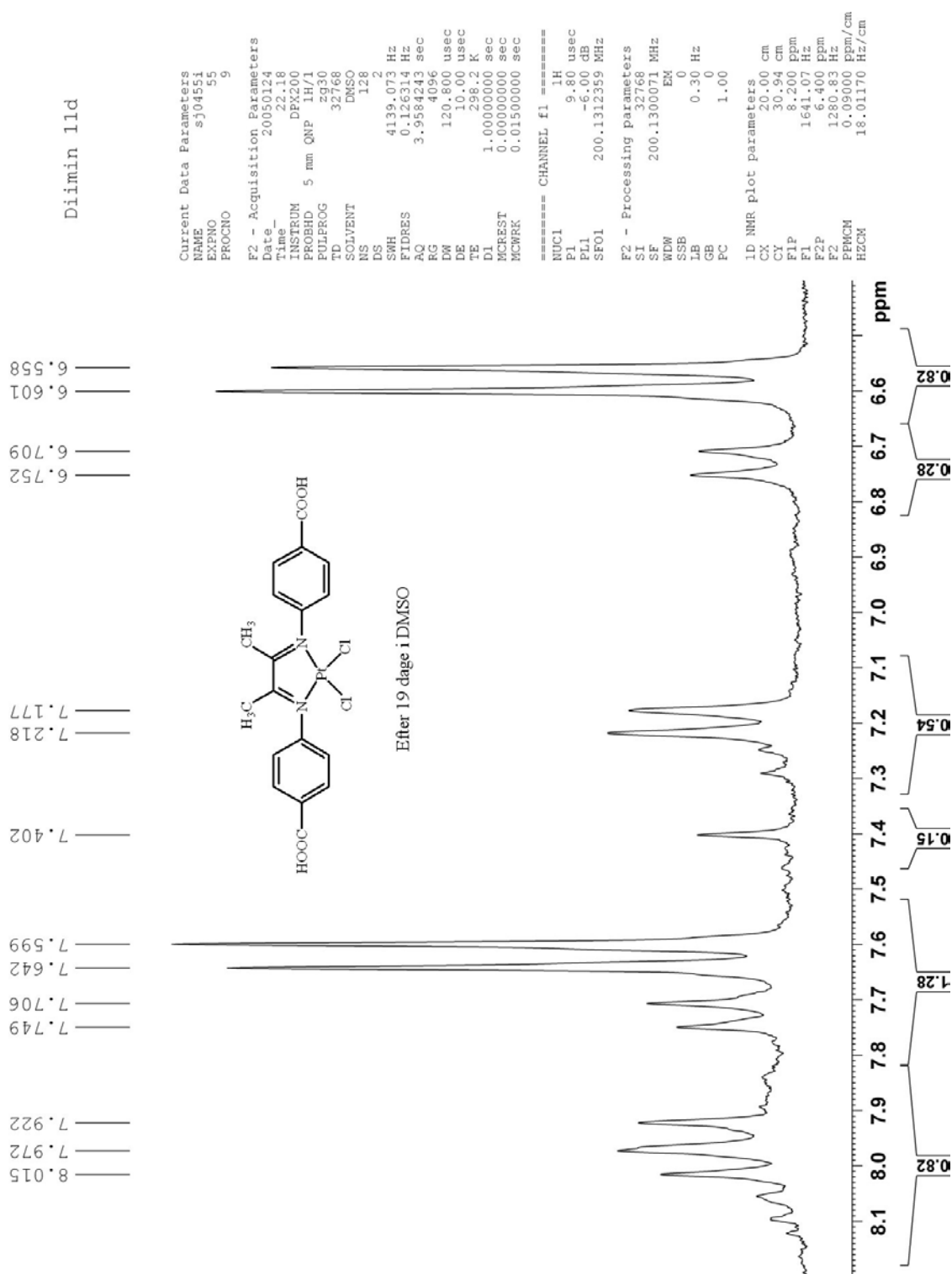
Current Data Parameters
NAME sj0465c
EXPNO 55
PROCNO 3
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050105
Time_ 15.21
INSTRUM DEX200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 16
DS 2
SNH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 4597.6
DW 120.800 usec
DE 10.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300006 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00
ID NMR plot parameters
CX 20.00 cm
CY 11.09 cm
F1P 14.000 ppm
F1 2801.82 Hz
F2P 0.000 ppm
F2 0.00 Hz
PWCN 0.70000 ppm/cm
HZCM 140.09100 Hz/cm

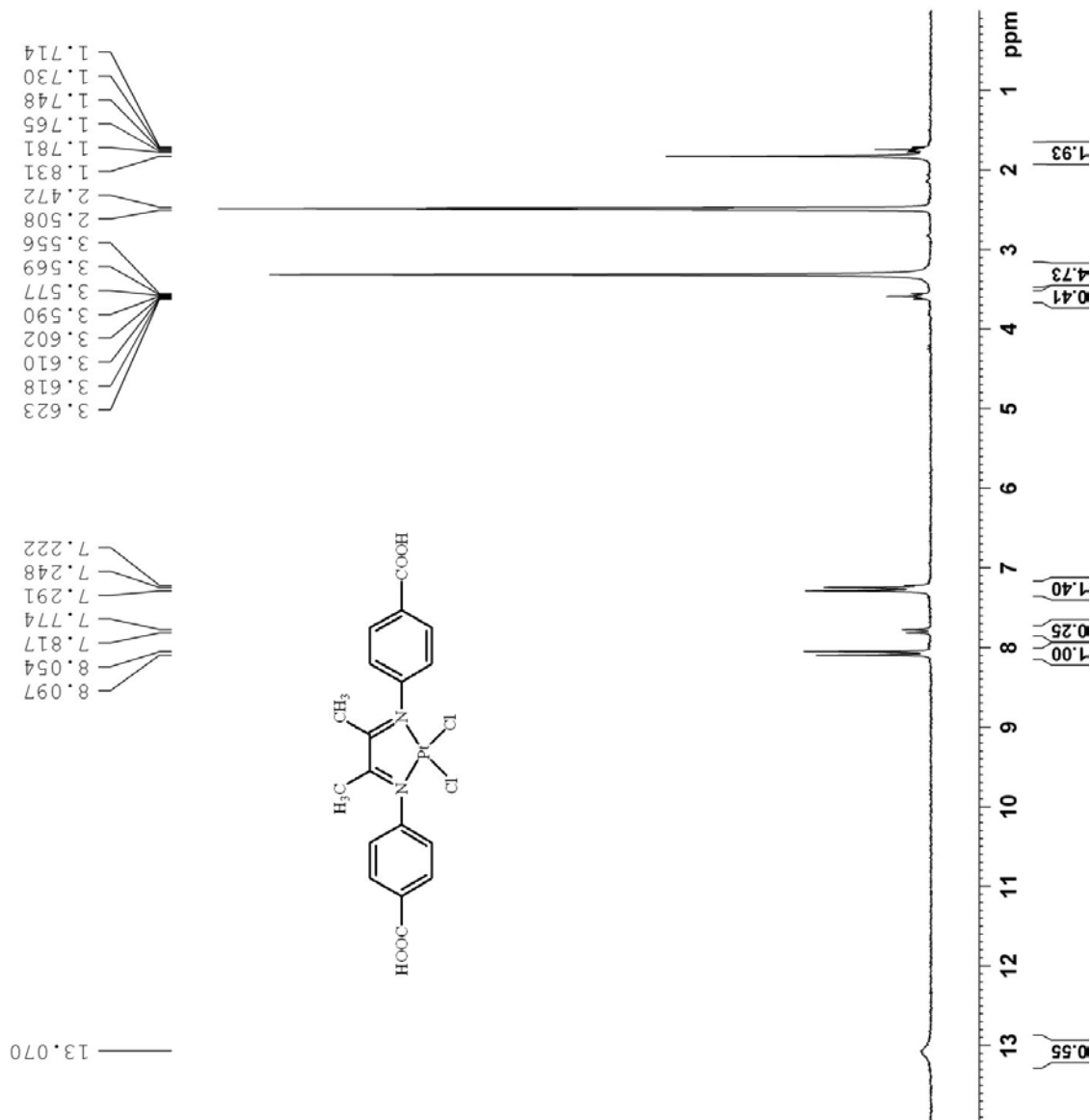


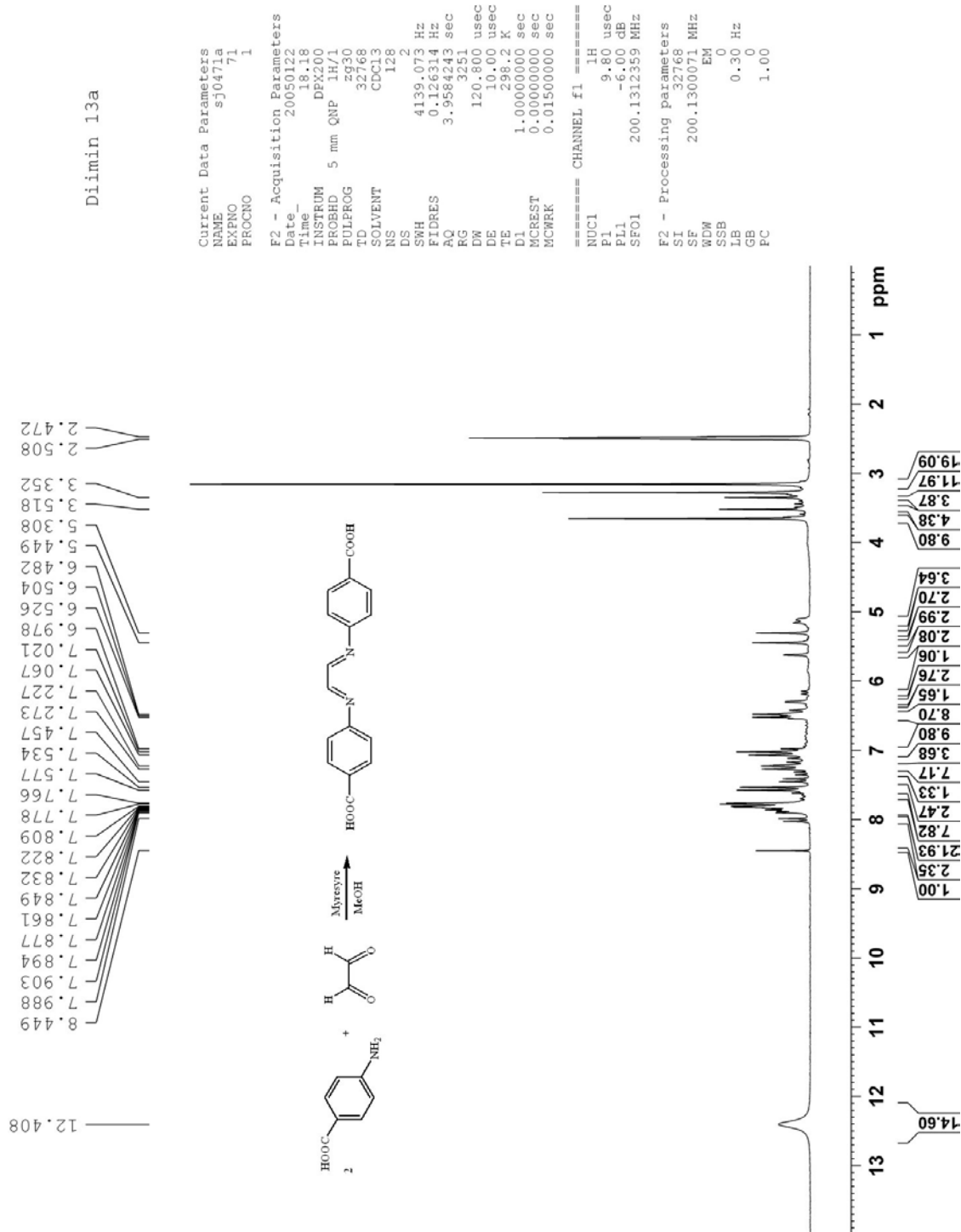


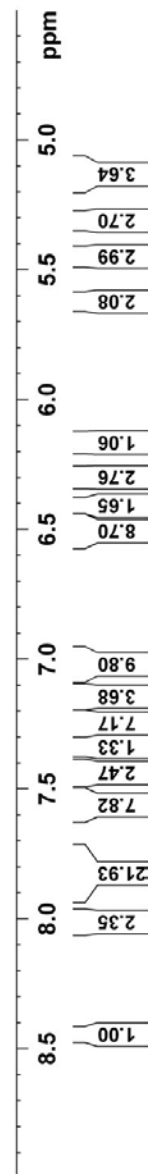
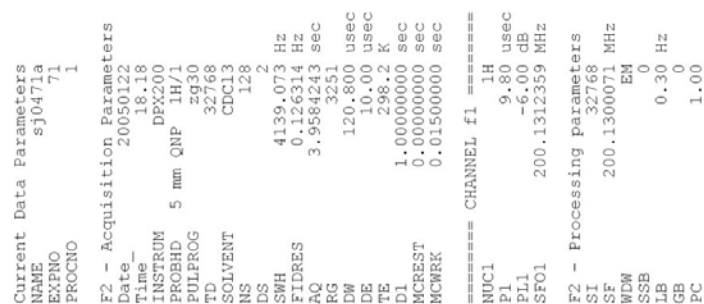
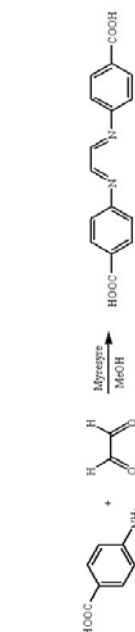
Diimin 11c

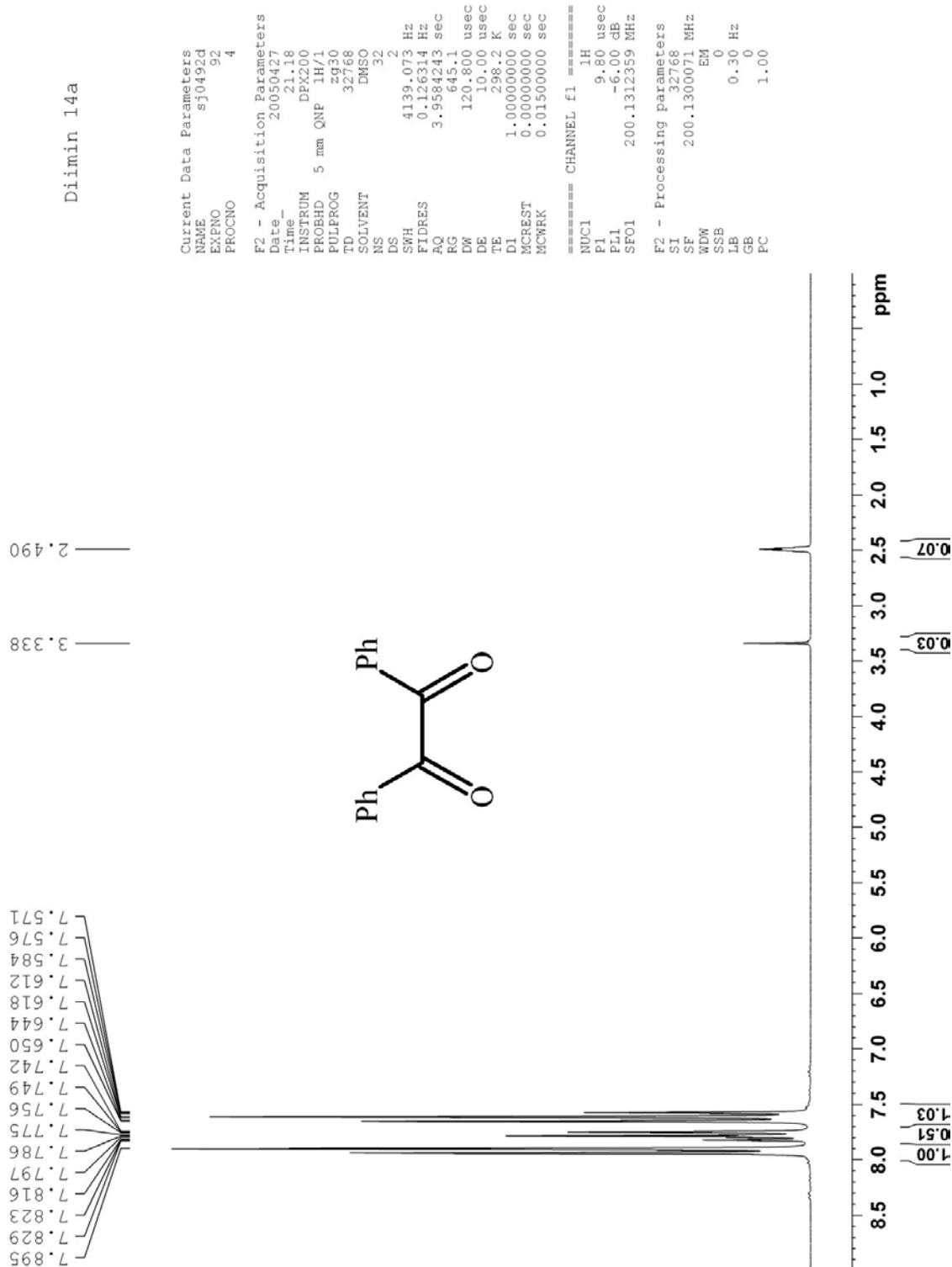






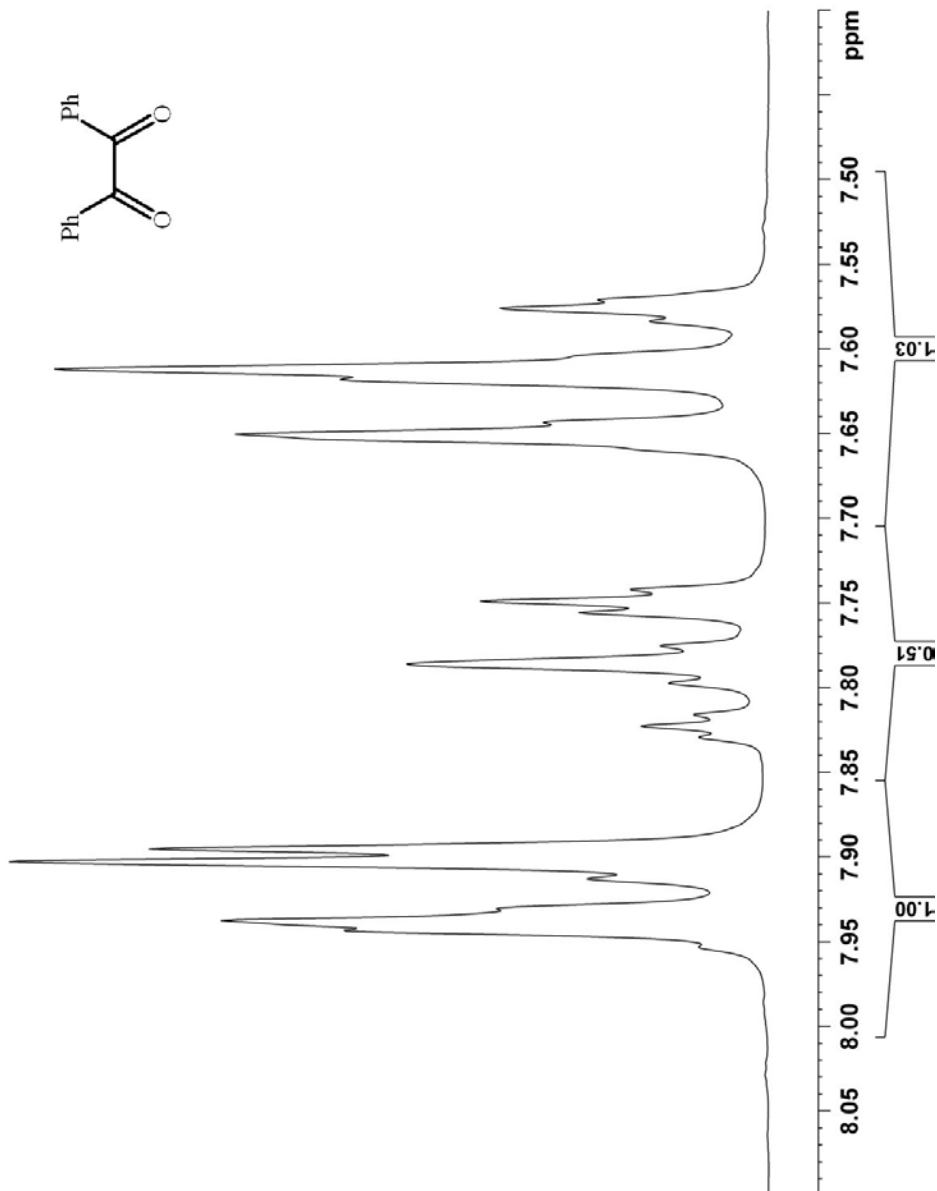
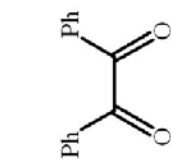




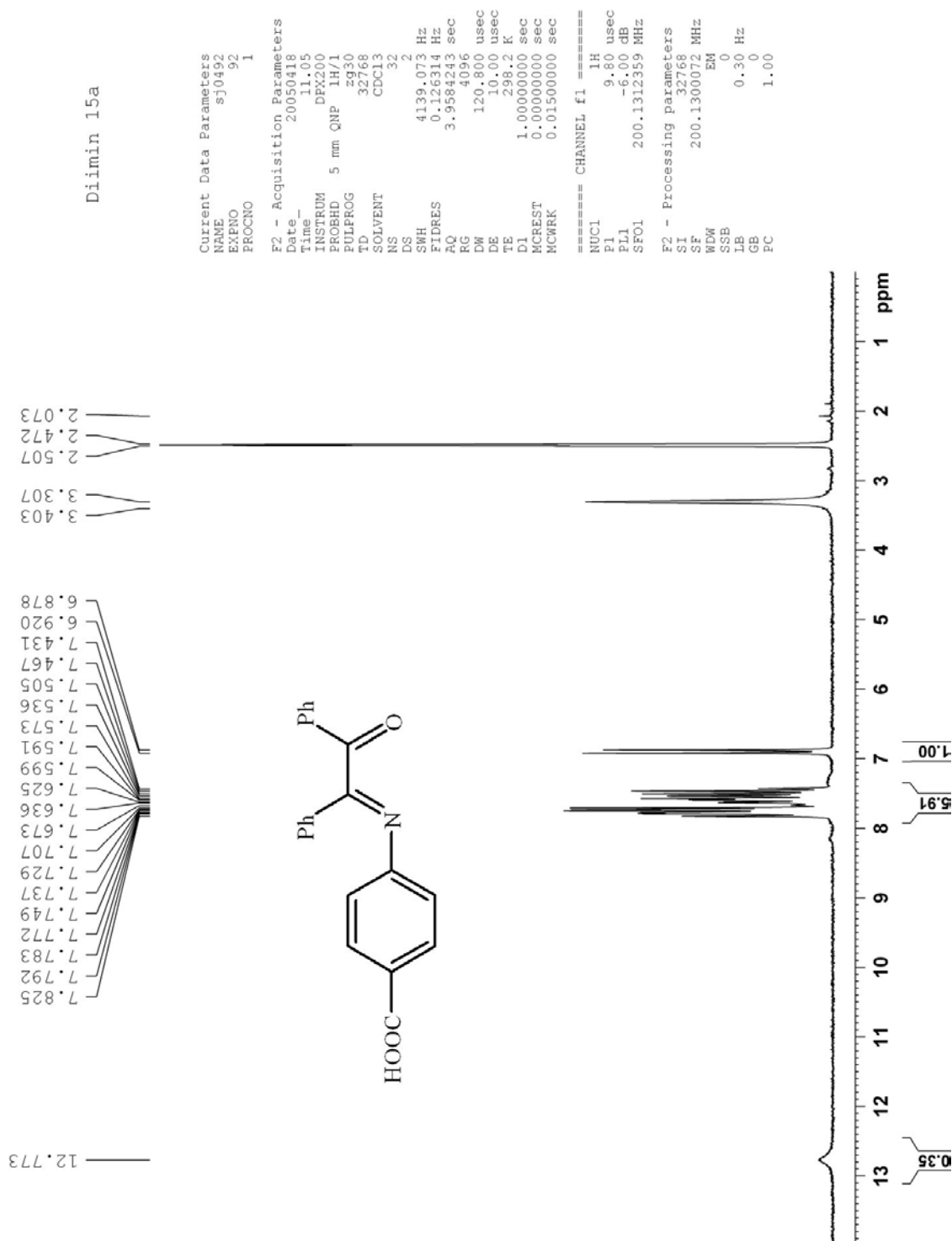


Diimin 14b

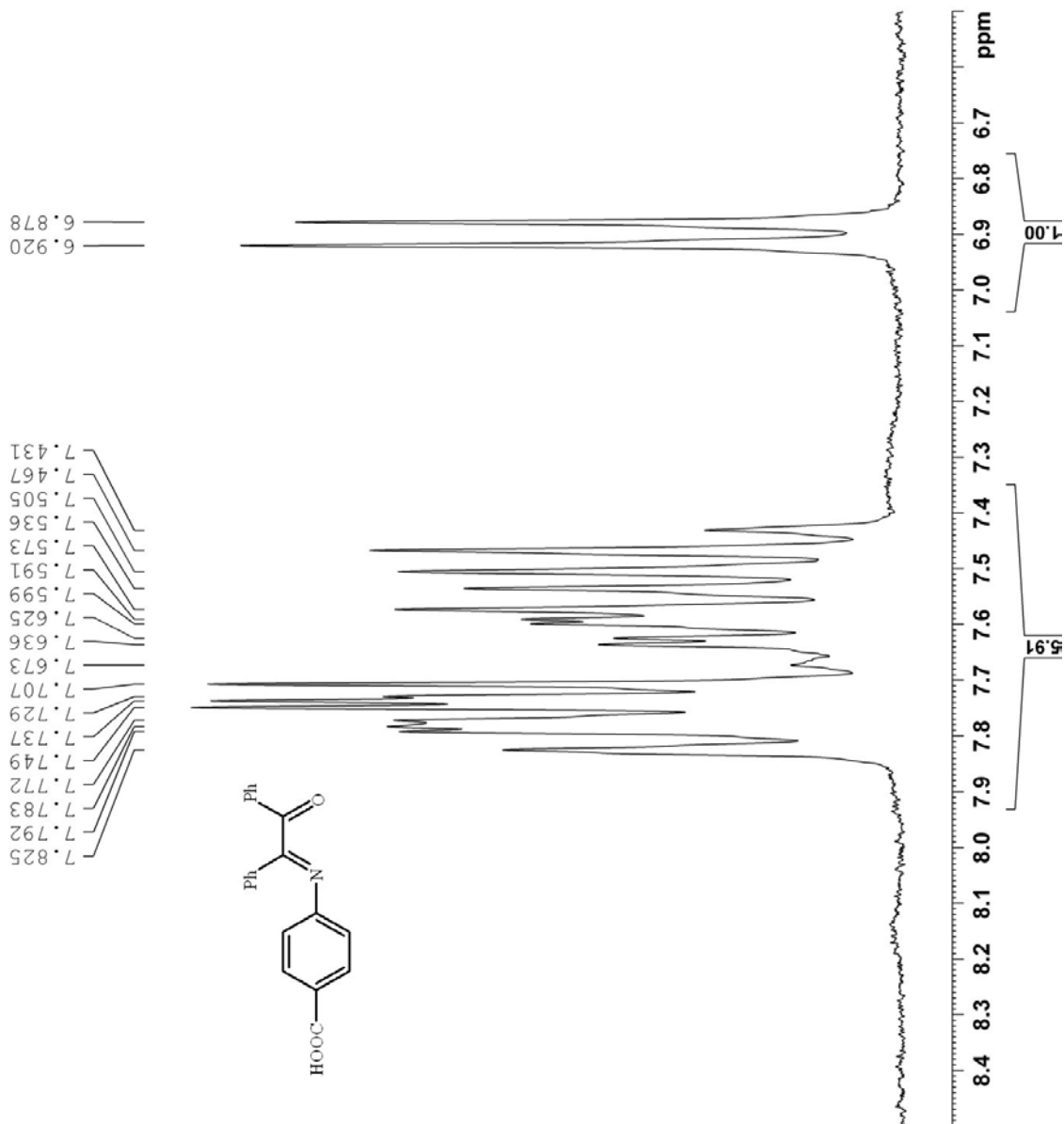
7.953
7.944
7.938
7.931
7.913
7.903
7.895
7.829
7.823
7.816
7.797
7.786
7.775
7.756
7.749
7.742



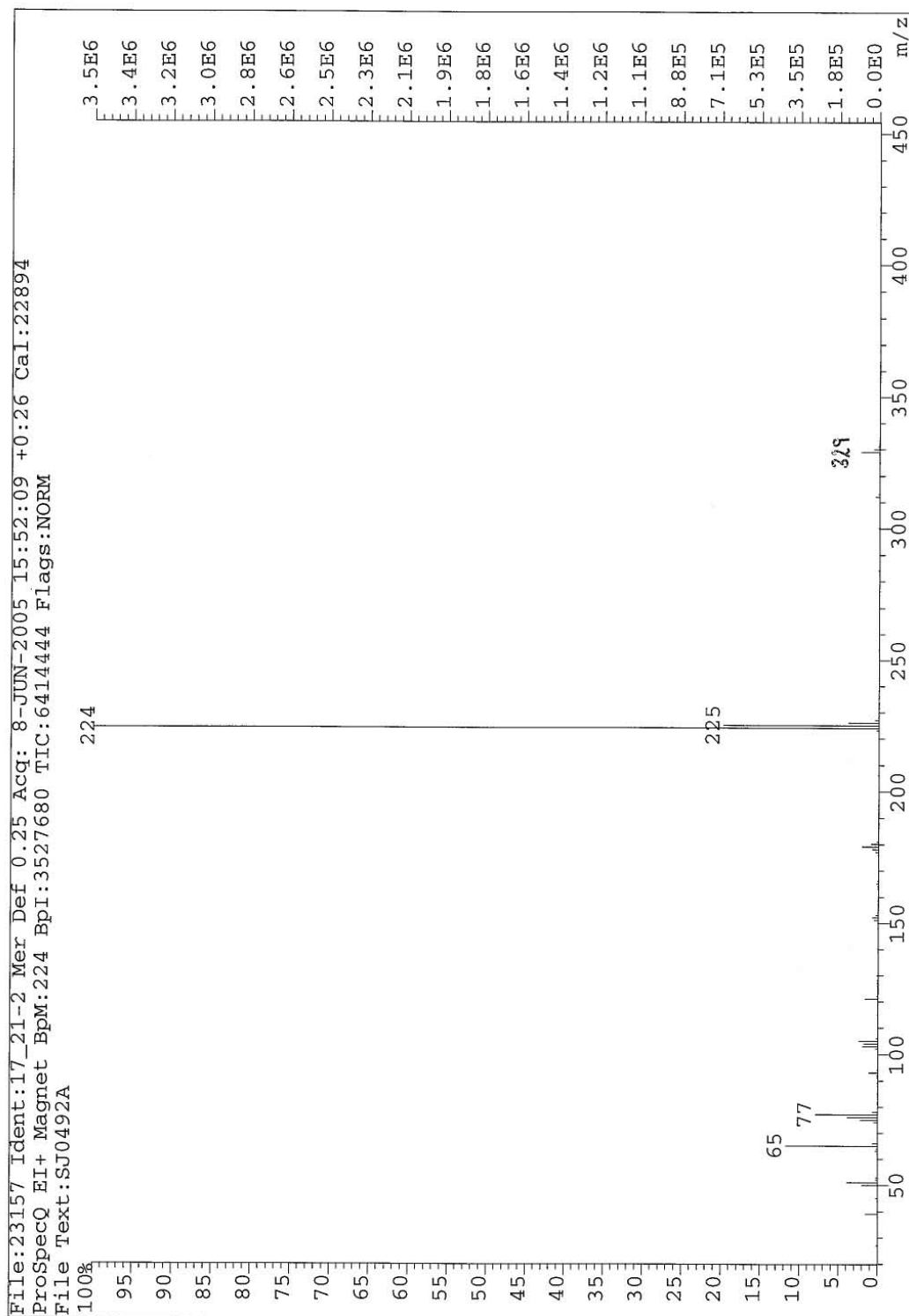
Current Data Parameters
NAME sj0492d
EXPNO 92
PROCNO 4
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050427
Time_ 21.18
INSTRUM DPX200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 645.1
DW 120.800 usec
DE 10.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300071 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



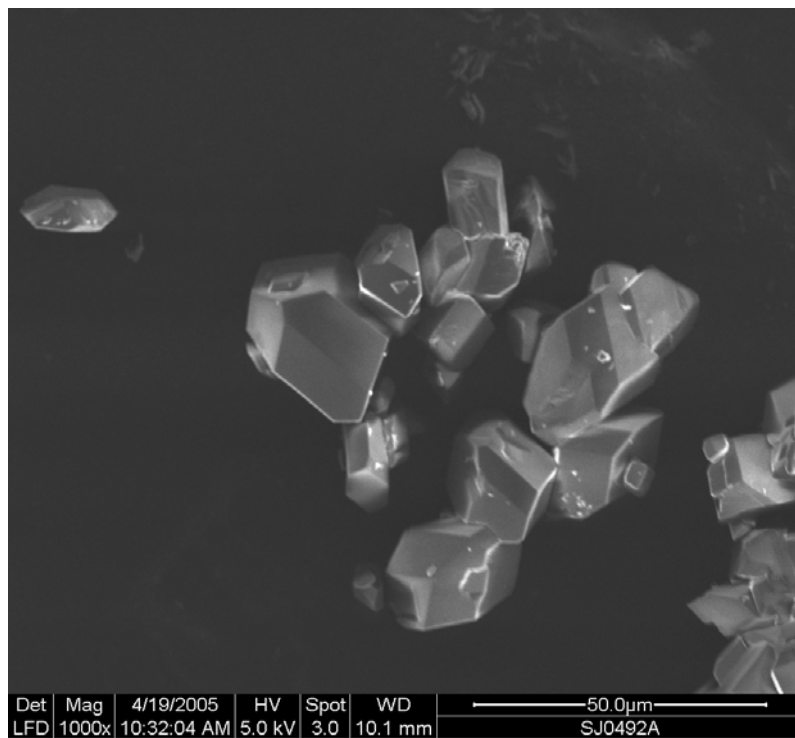
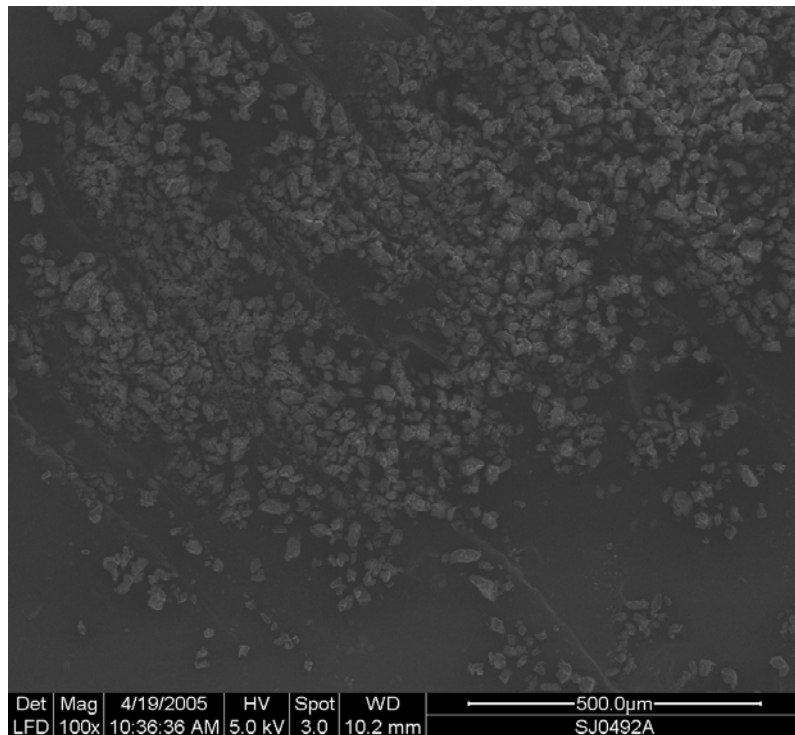
Diimin 15b



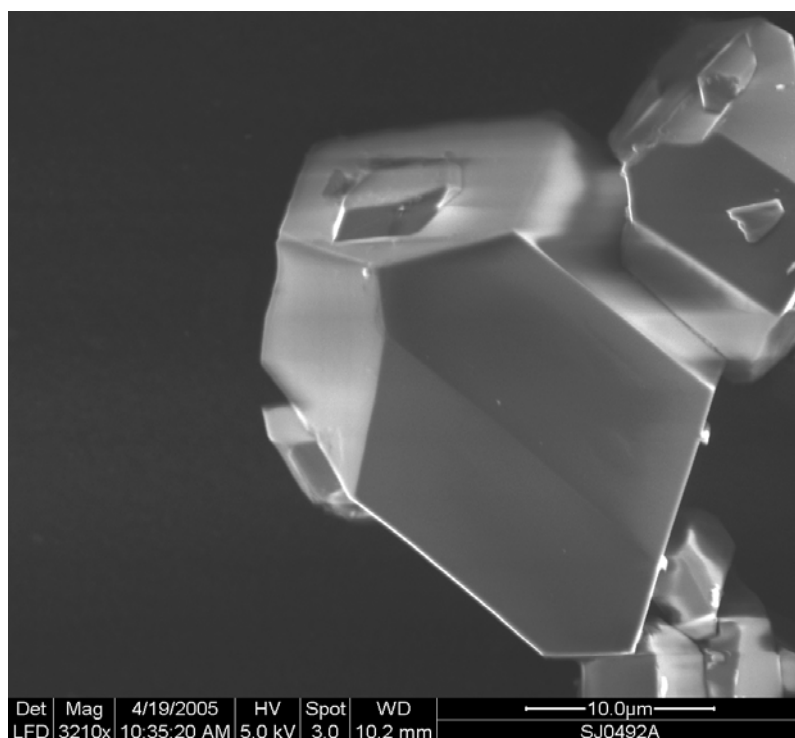
Bilag diimin 15c: MS af 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre



Bilag diimin 15d SEM af 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre

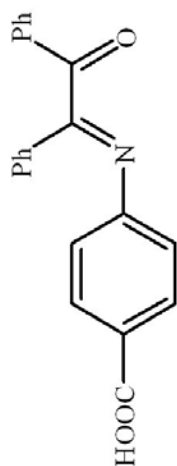


Bilag diimin 15e SEM af 4-(2-oxo-1,2-diphenylethylideneamino)benzoesyre

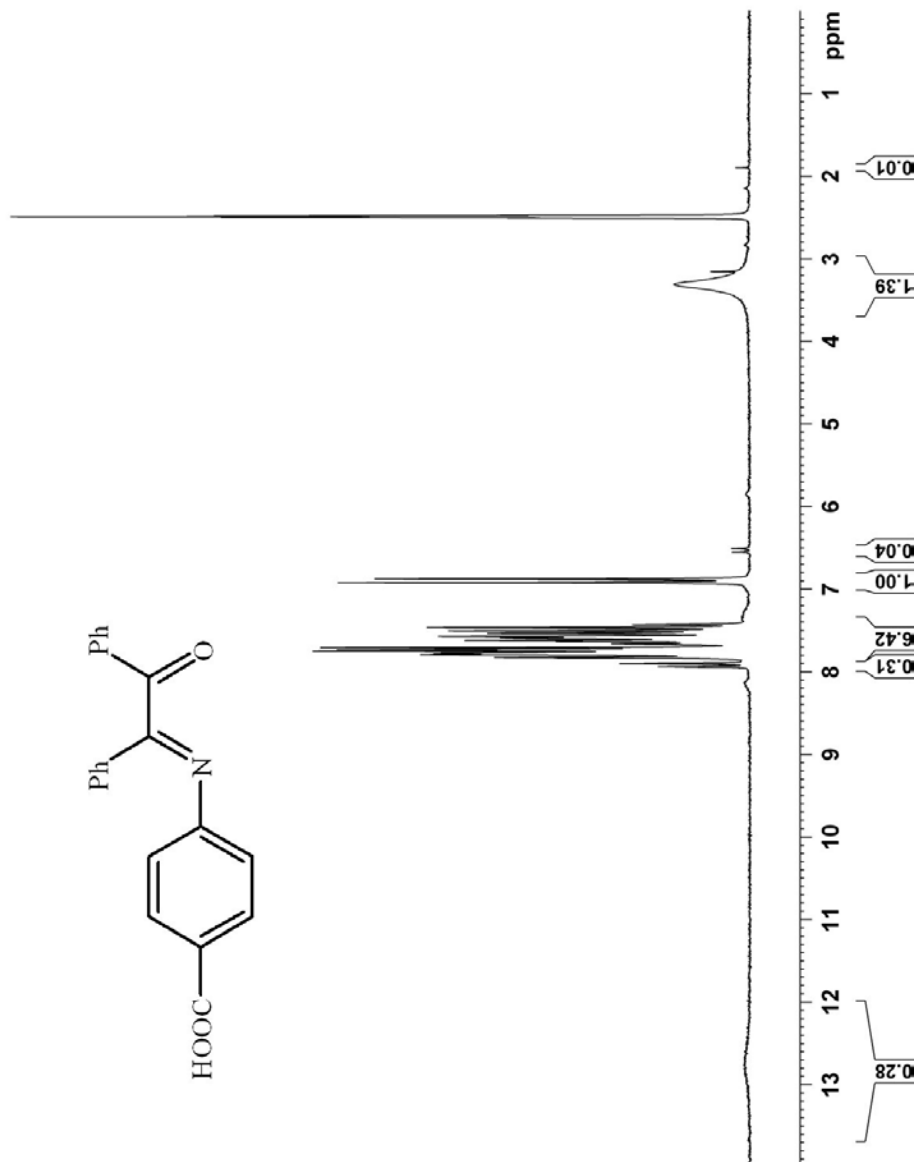


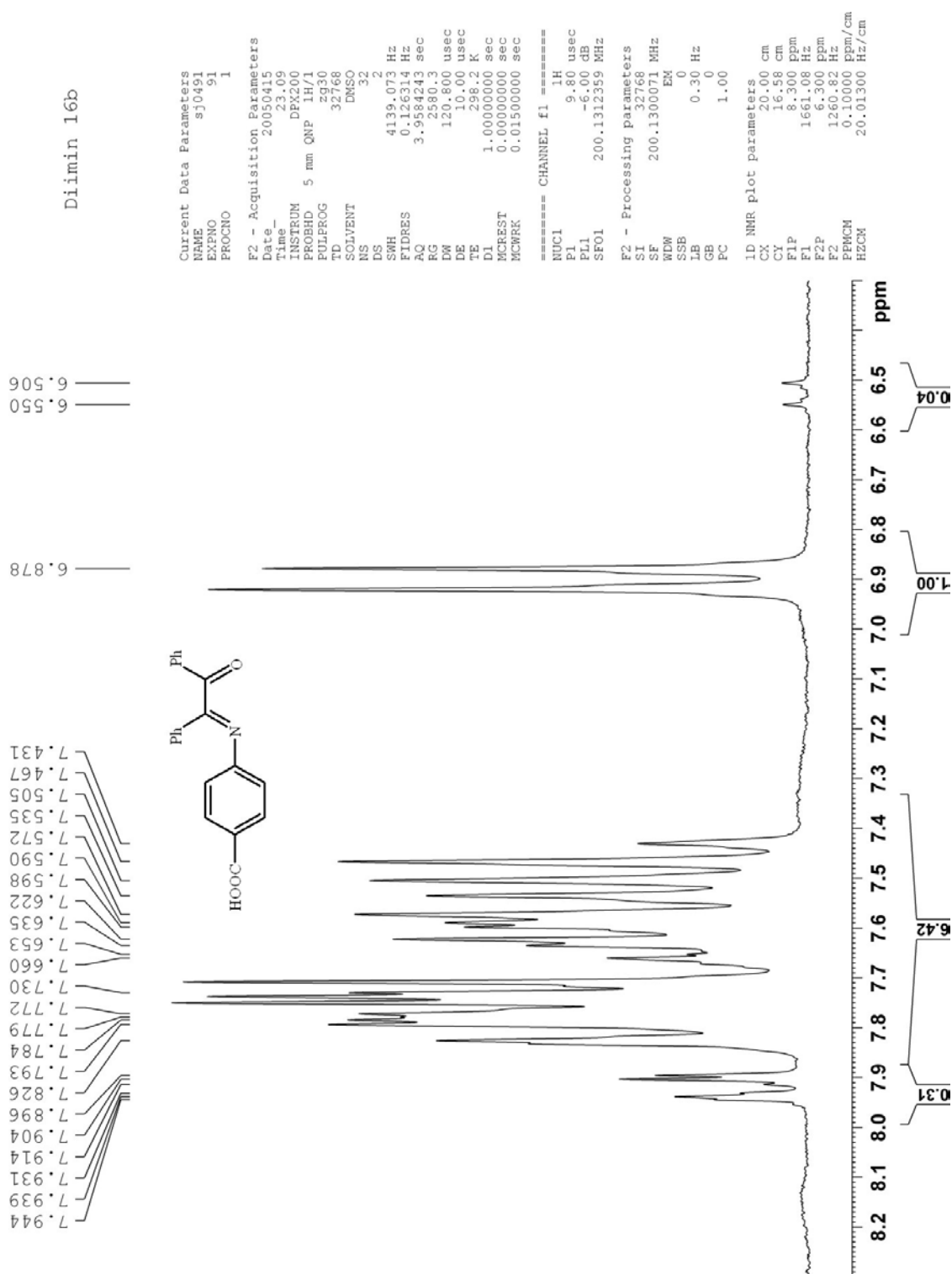
Diimin 16a

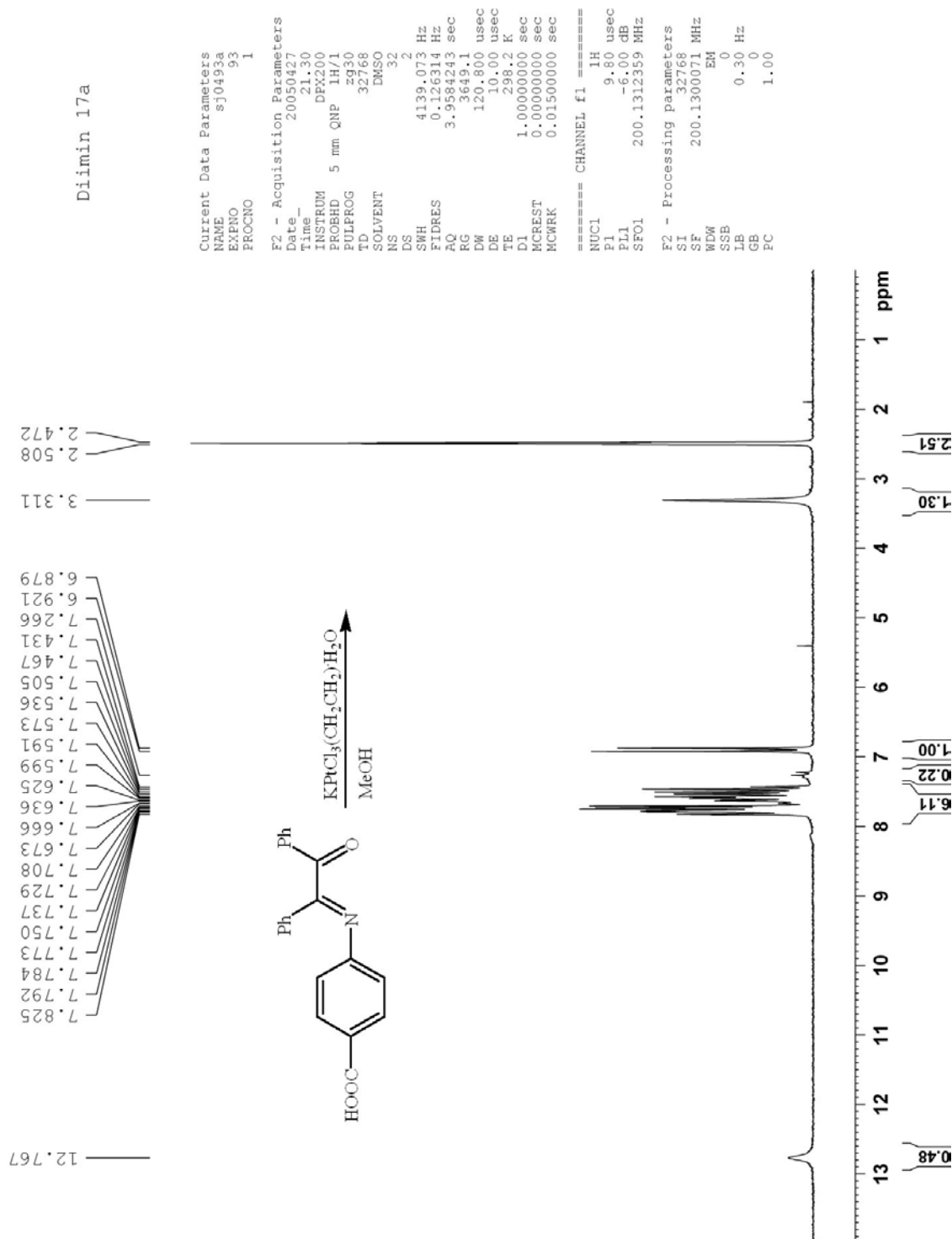
12.876
12.807
12.767
12.674
12.596
8.132
7.944
7.939
7.931
7.914
7.904
7.896
7.826
7.793
7.784
7.779
7.772
7.730
7.660
7.653
7.635
7.622
7.598
7.590
7.572
7.535
7.505
7.467
7.431
7.349
7.330
7.300
6.878
6.550
6.506
3.311
3.156
2.831
2.508
2.472
2.147
1.899

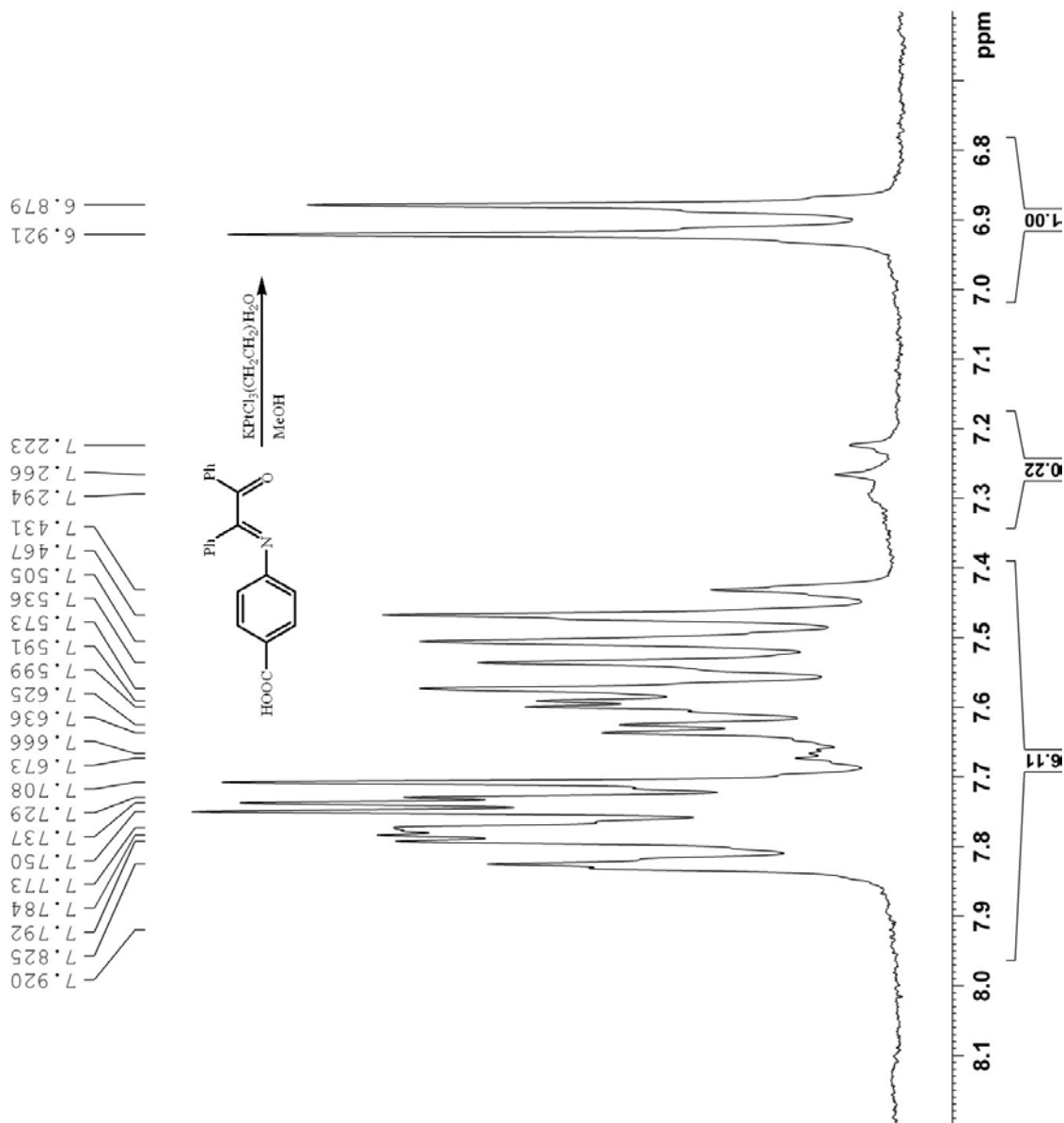


Current Data Parameters
NAME sj0491
EXPNO 91
PROCNO 1
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050415
Time_ 23.09
INSTRUM DPA200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 32
DS 2
SWH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 2580.3
DM 120.800 usec
DE 10.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300071 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

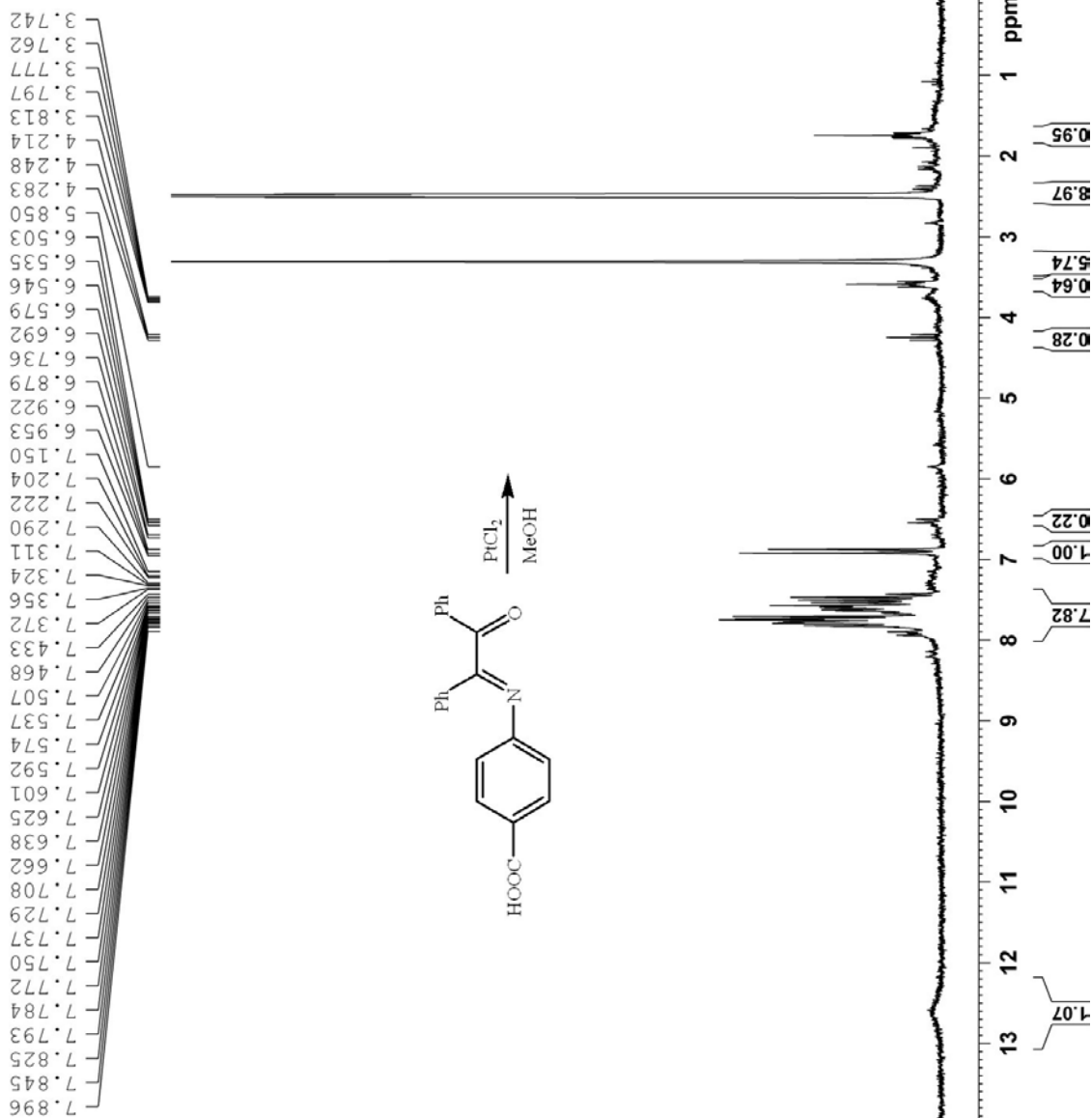








Diimin 18a



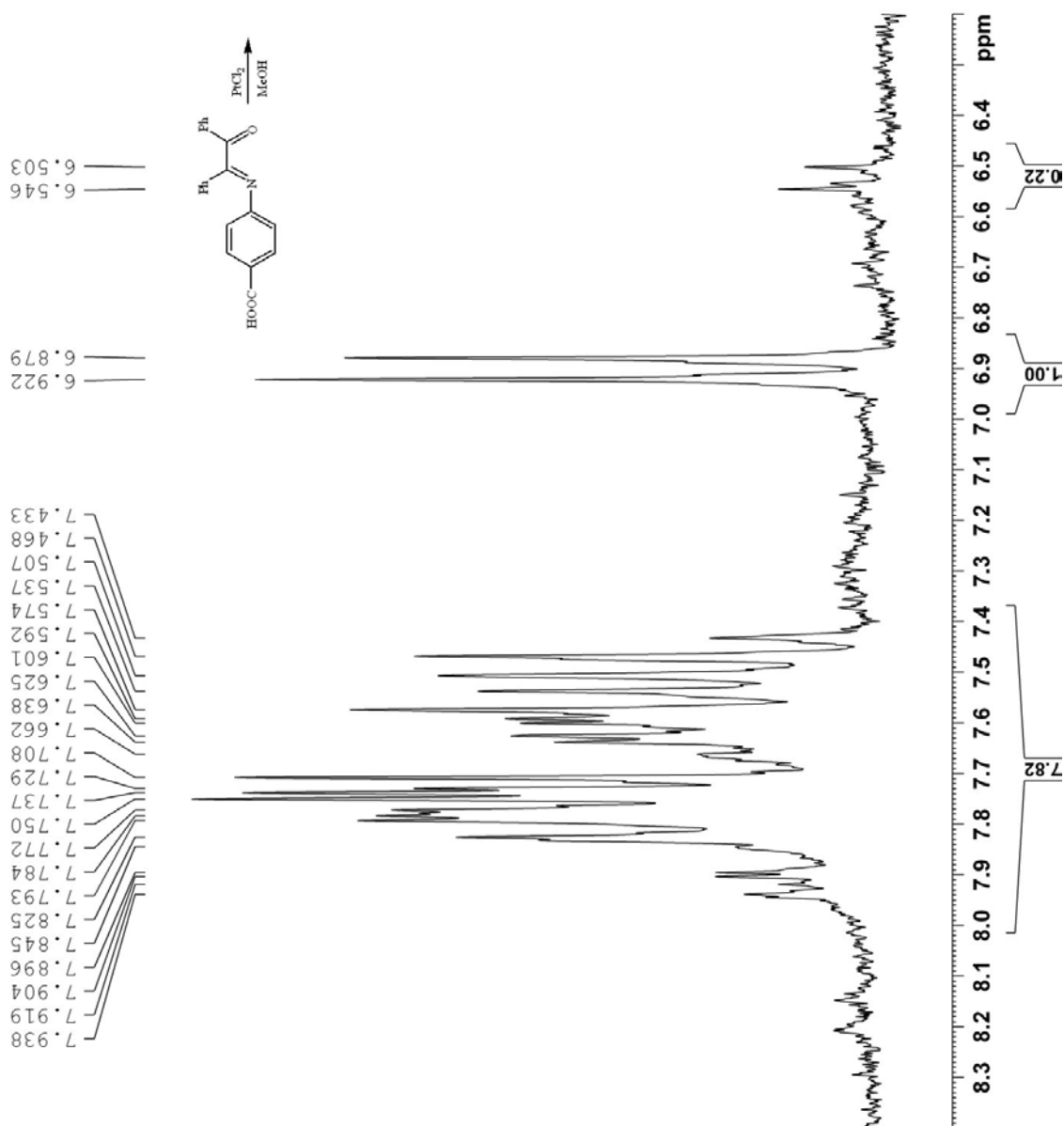
```

Current Data Parameters
NAME      sj0495a
EXPNO     95
PROCNO    1

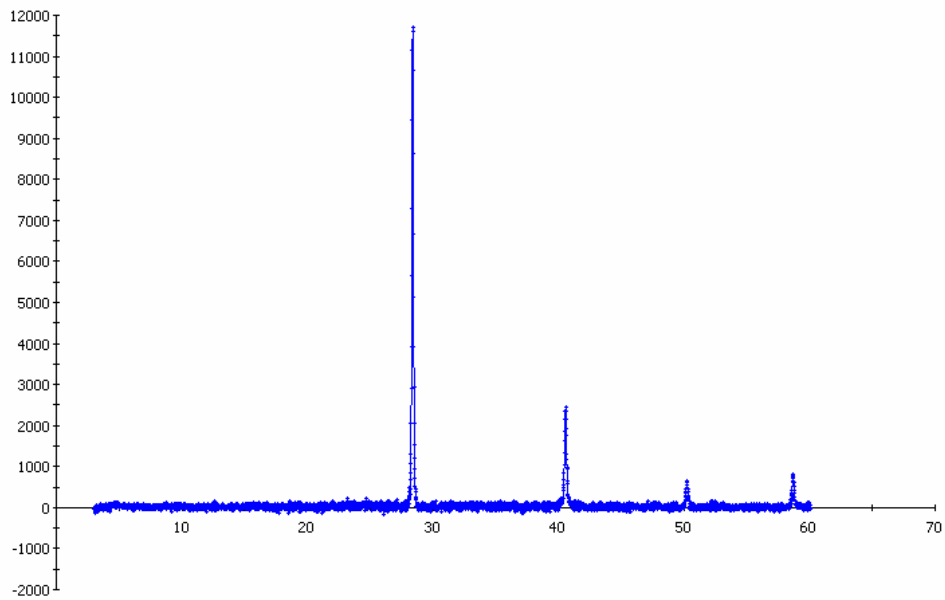
F2 - Acquisition Parameters
Date_     20050427
Time      21.41
INSTRUM   DFX200
PROBHD    5 mm QNP 1H/1
PULPROG   zg30
TD         32768
SOLVENT    DMSO
NS         32
DS         2
SWH        4139.073 Hz
FIDRES     0.126314 Hz
AQ         3.9584243 sec
RG         4597.6
DW         120.800 usec
DE         10.00 usec
TE         298.2 K
D1         1.00000000 sec
MCREST     0.00000000 sec
MCWRK     0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1       1H
P1         9.80 usec
PL1        -6.00 dB
SFO1       200.1312359 MHz

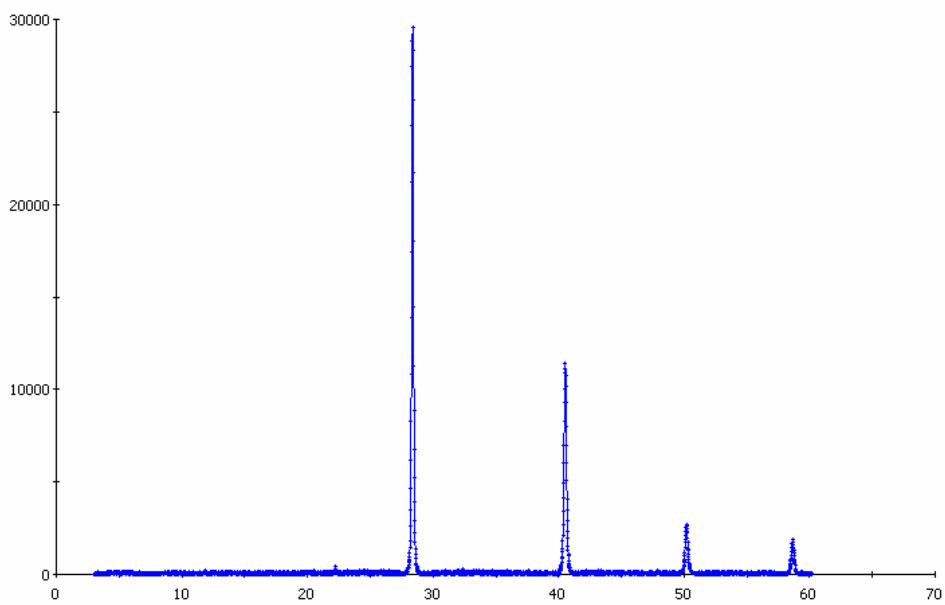
F2 - Processing parameters
SI         32768
SF         200.1300071 MHz
WDW        EM
SSB        0
LB         0.30 Hz
GB         0
PC         1.00
  
```



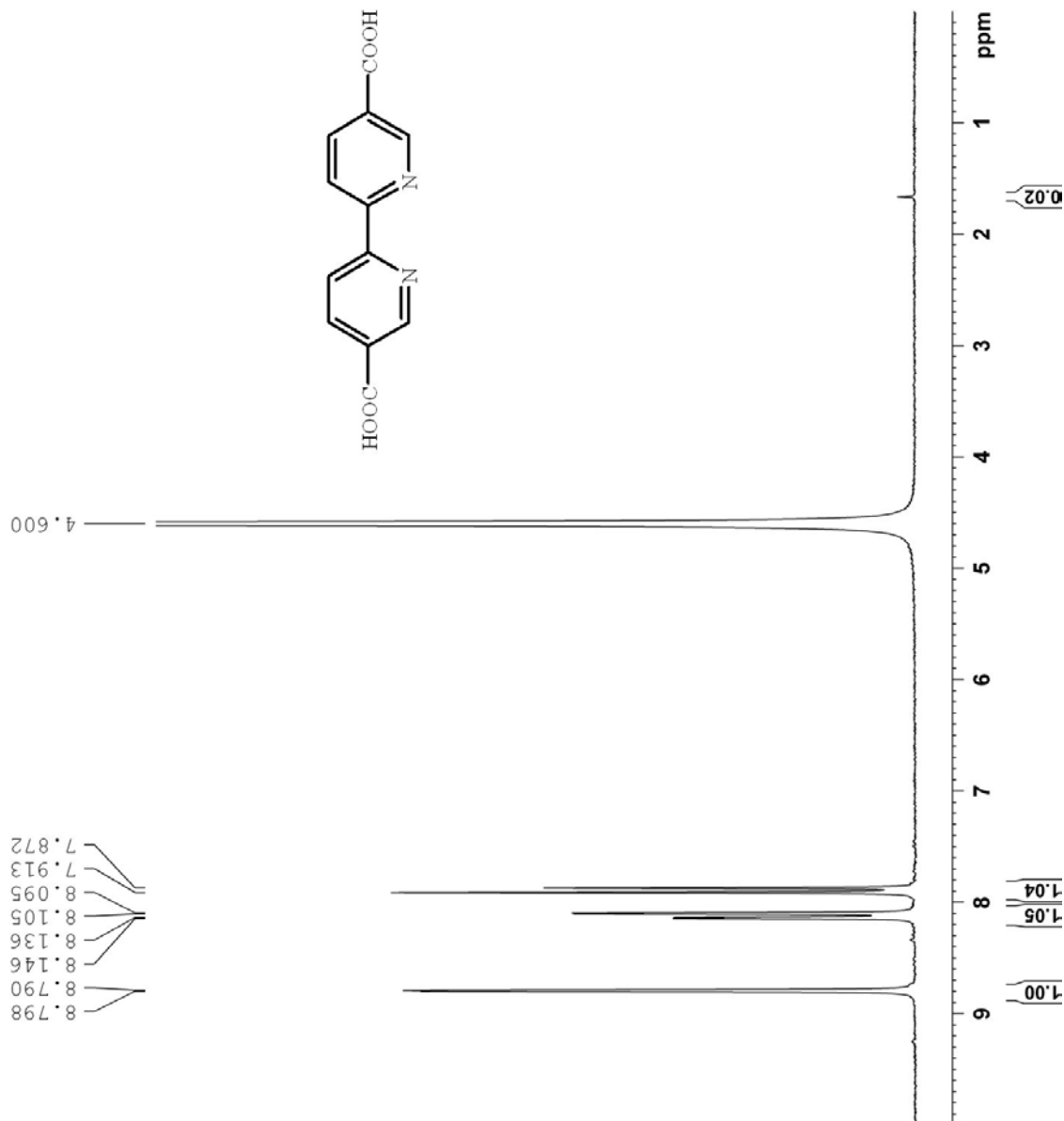
Bilag diimin 19a: Diffraktogram af produkt fra MOF syntese med 1,4-bis(4-CO₂HC₆H₄)-2,3-dimethyl-1,4-diazabutadien, Yttriumnitrat og kaliumplatin(II)tetrachlorid i DMF

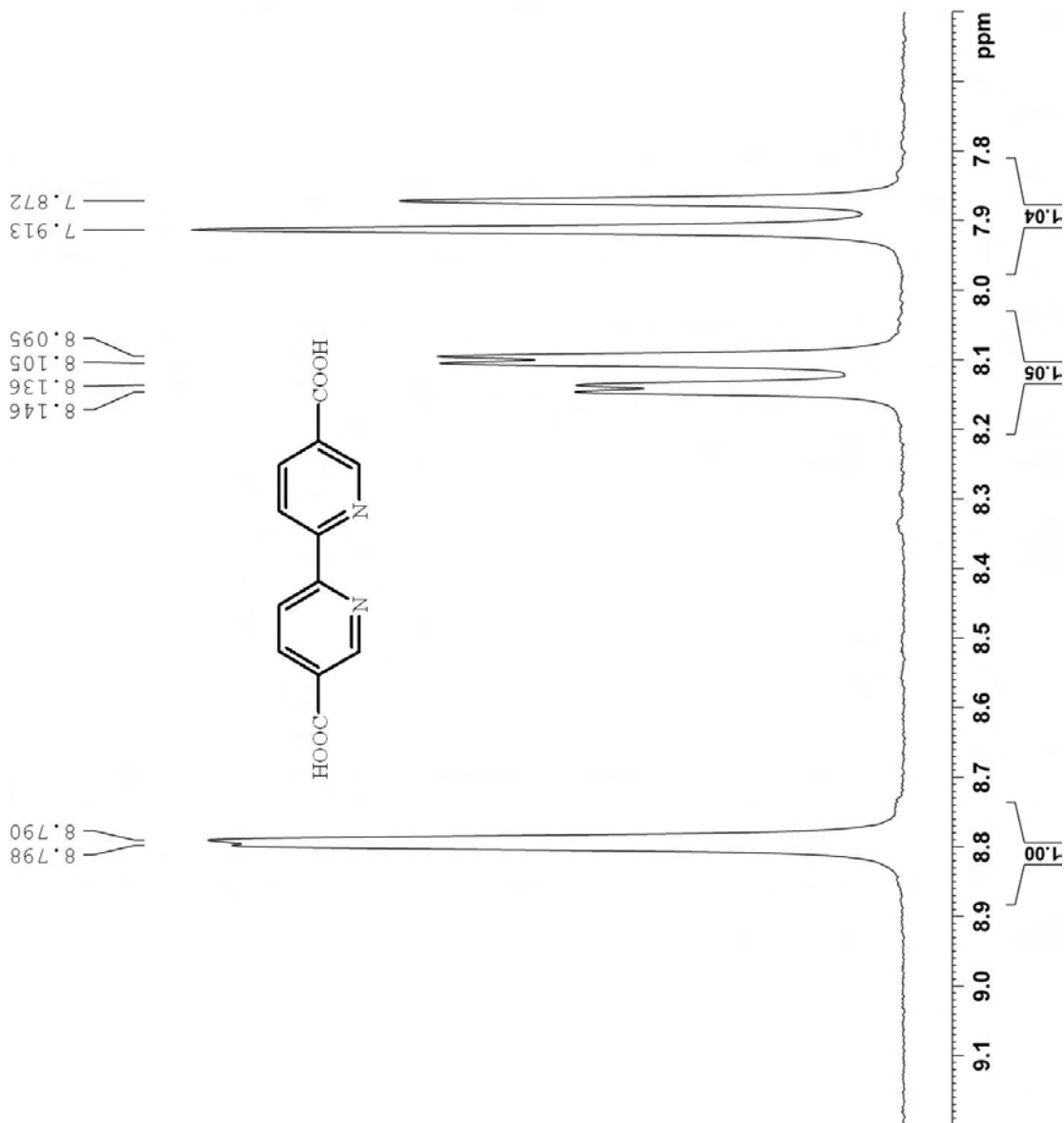


Bilag diimin 19b: Diffraktogram af kaliumchlorid



Bipyridin bilag



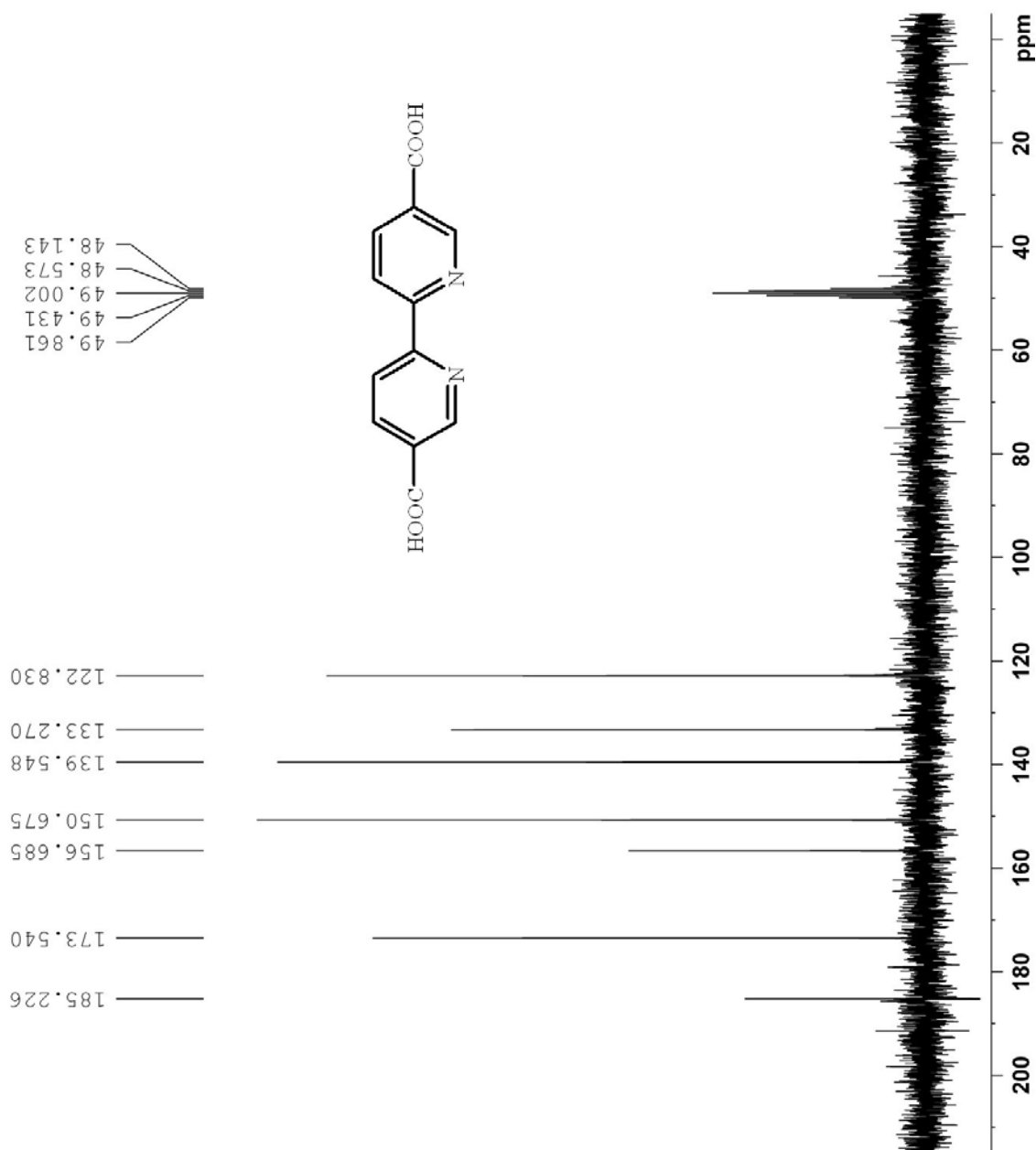


Current Data Parameters
NAME sj0479
EXPNO 79
PROCNO 2

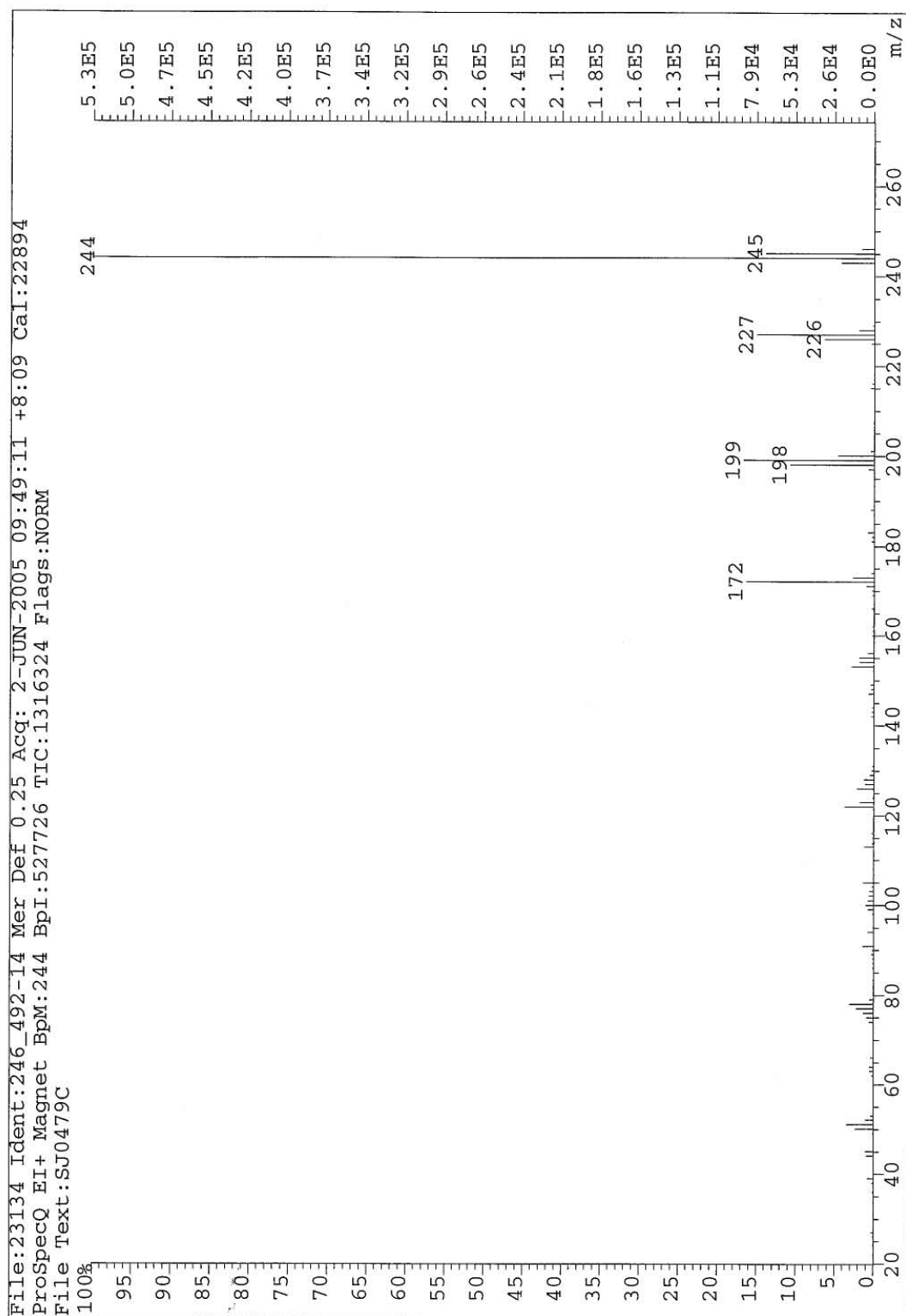
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050215
Time_ 21.14
INSTRUM DFX200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 256
DS 2
SWH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 3251
DM 120.800 usec
DE 10.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz

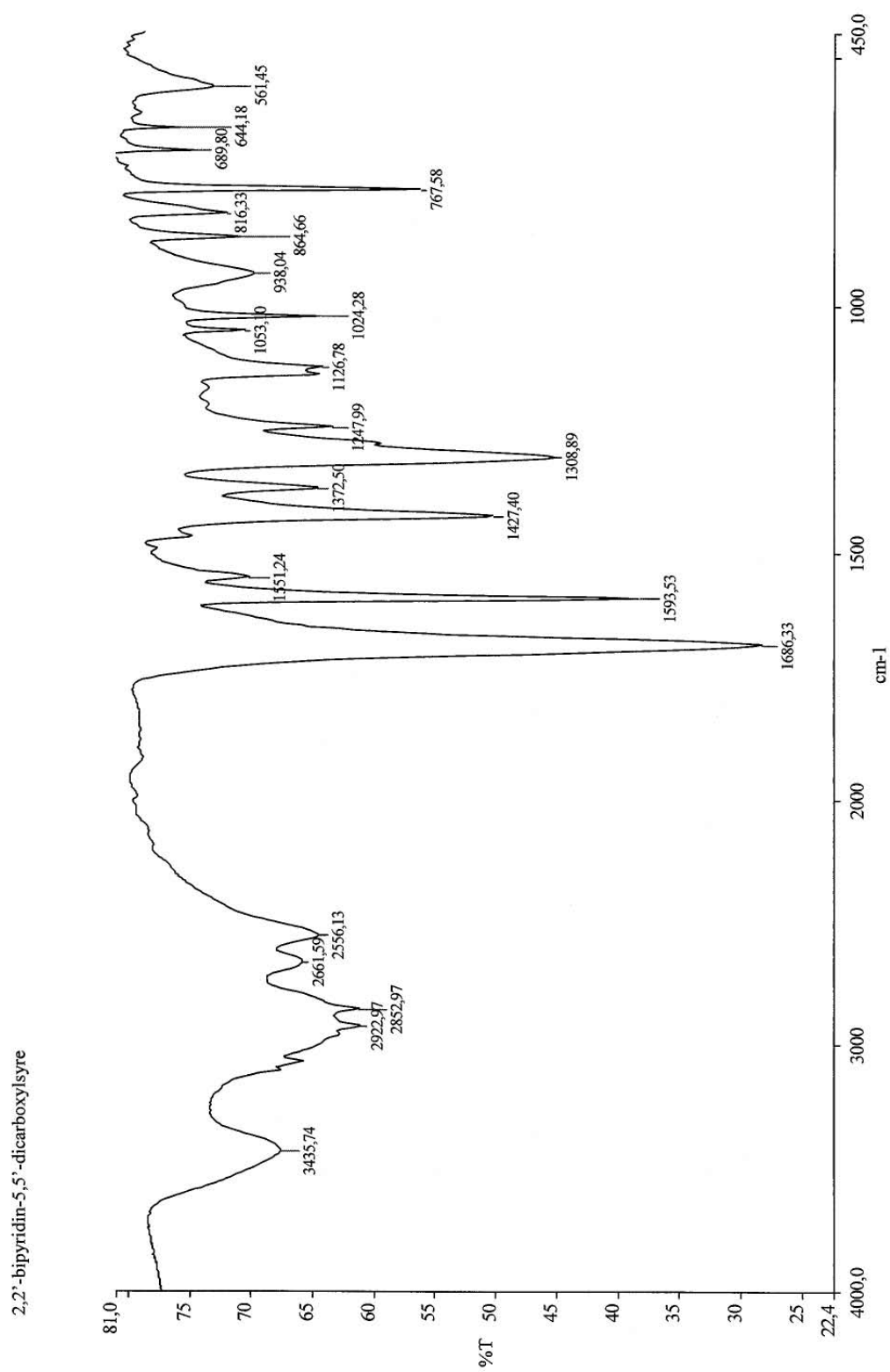
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300279 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



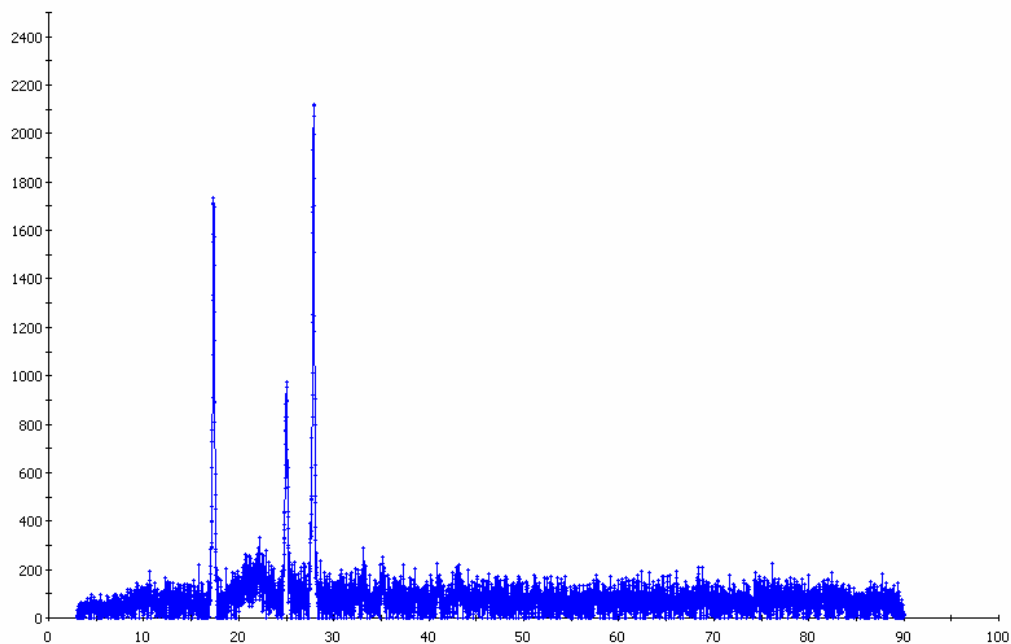
Bilag bipy 1d: MS af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre



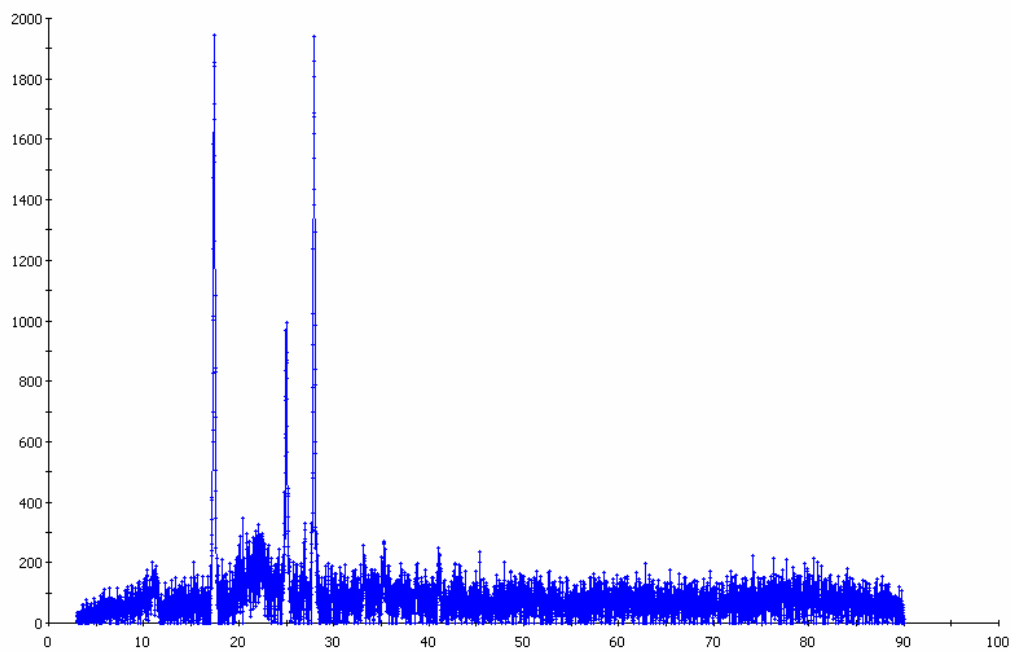
Bilag bipy 1e: IR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre



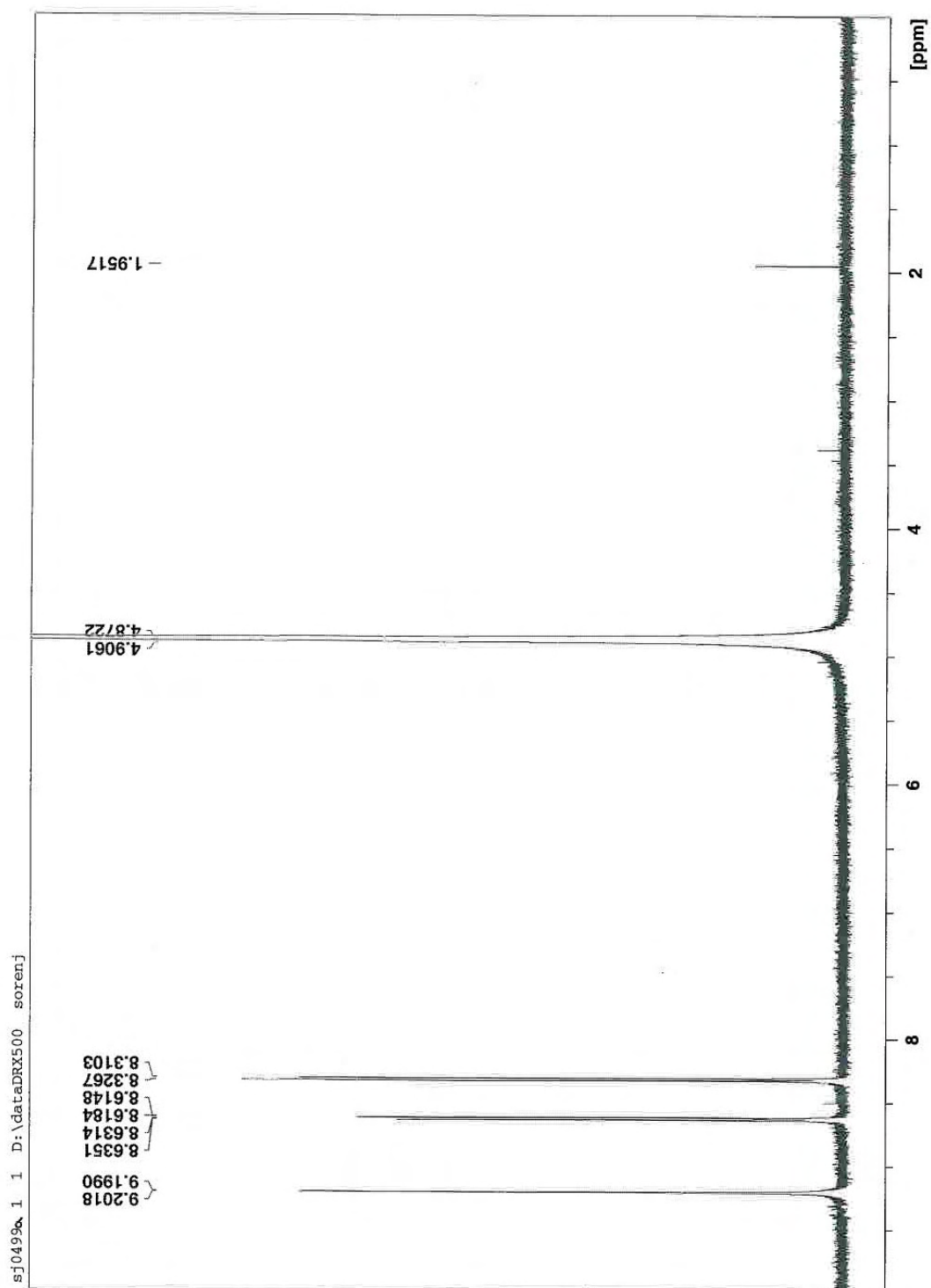
Bilag bipy 1f: 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre syntetiseret ved oxidation af 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridin



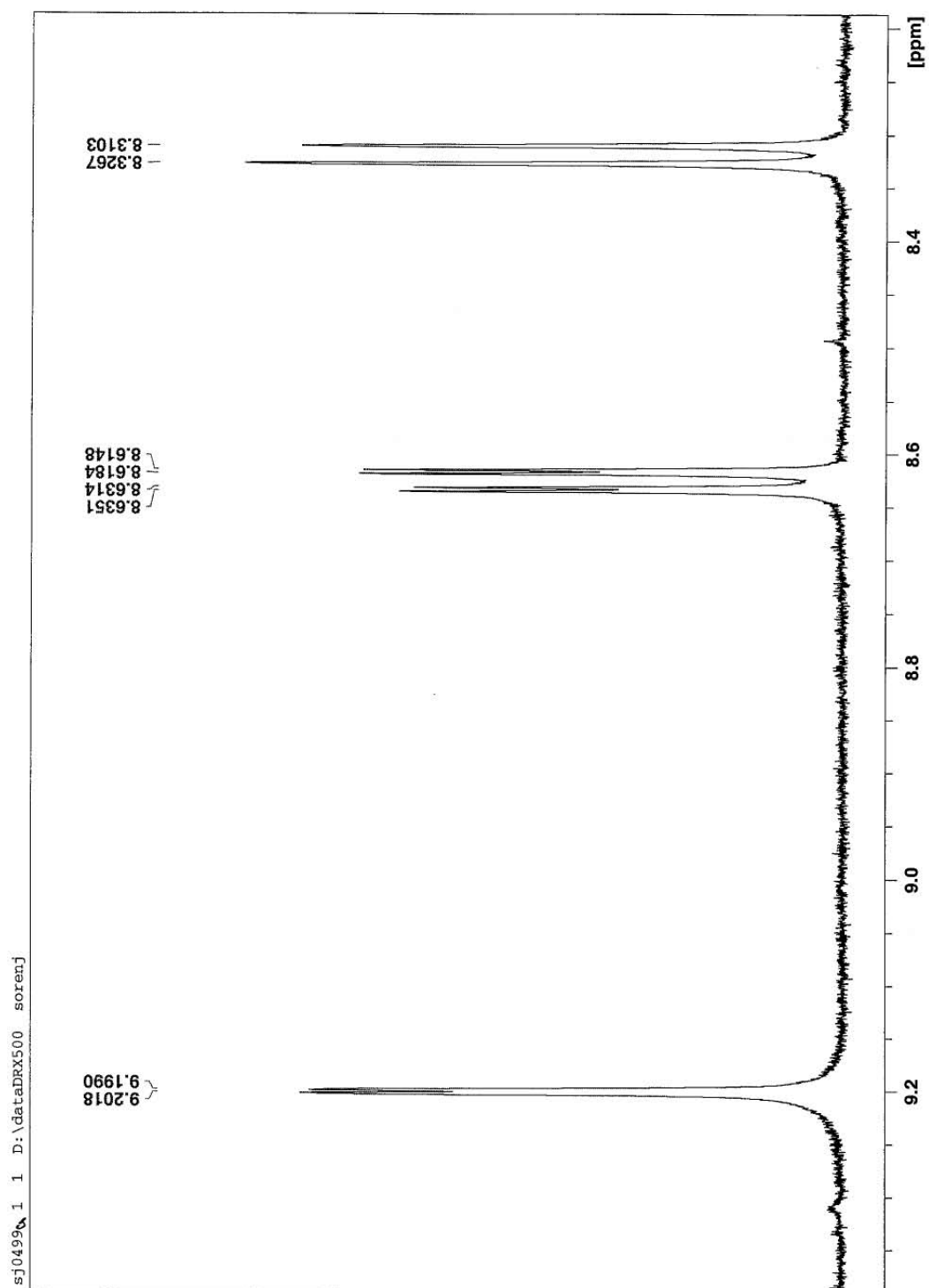
Bilag bipy 1g: 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre indkøbt fra Aldrich



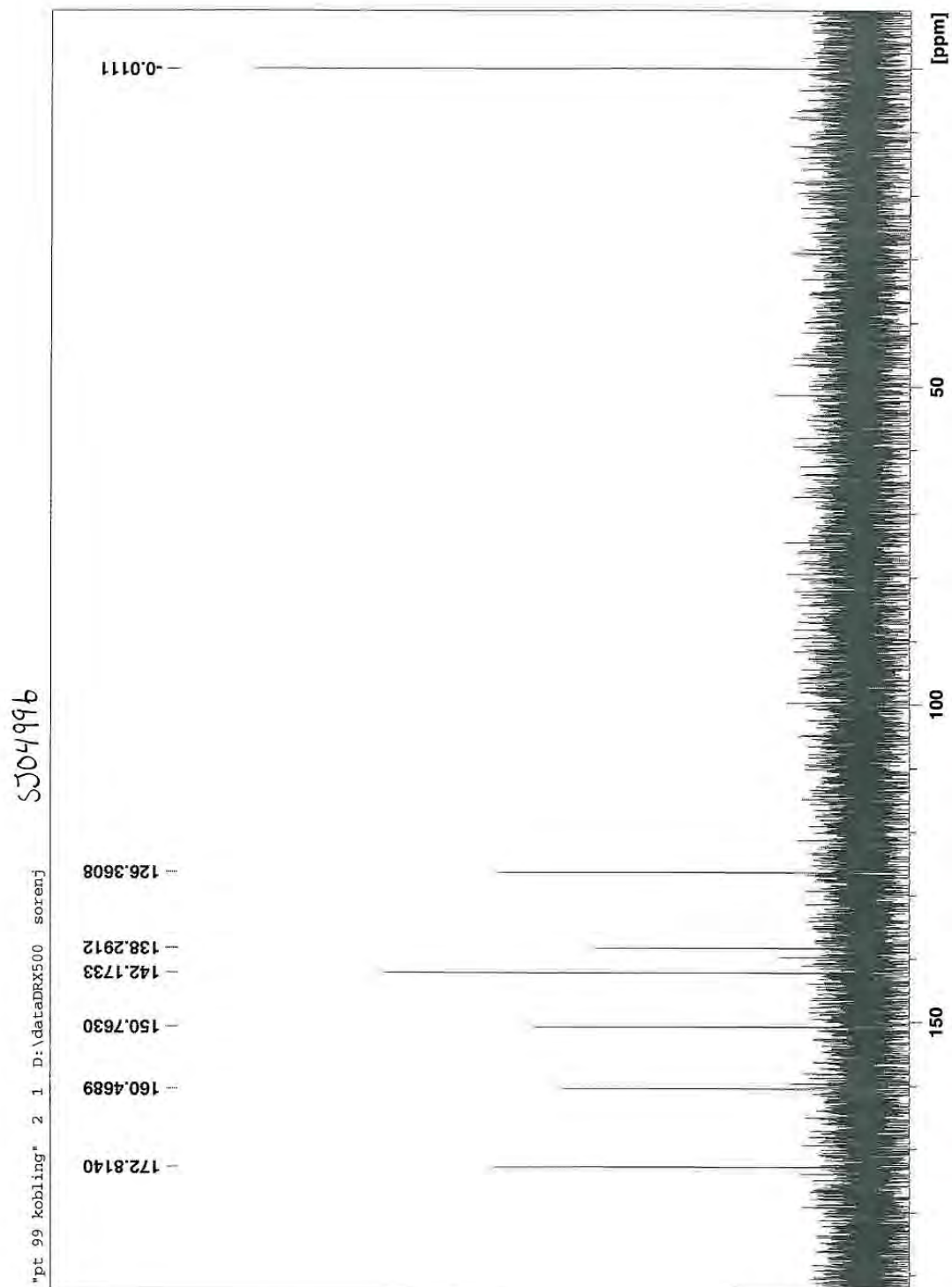
Bilag bipy 2a: 500MHz ^1H -NMR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



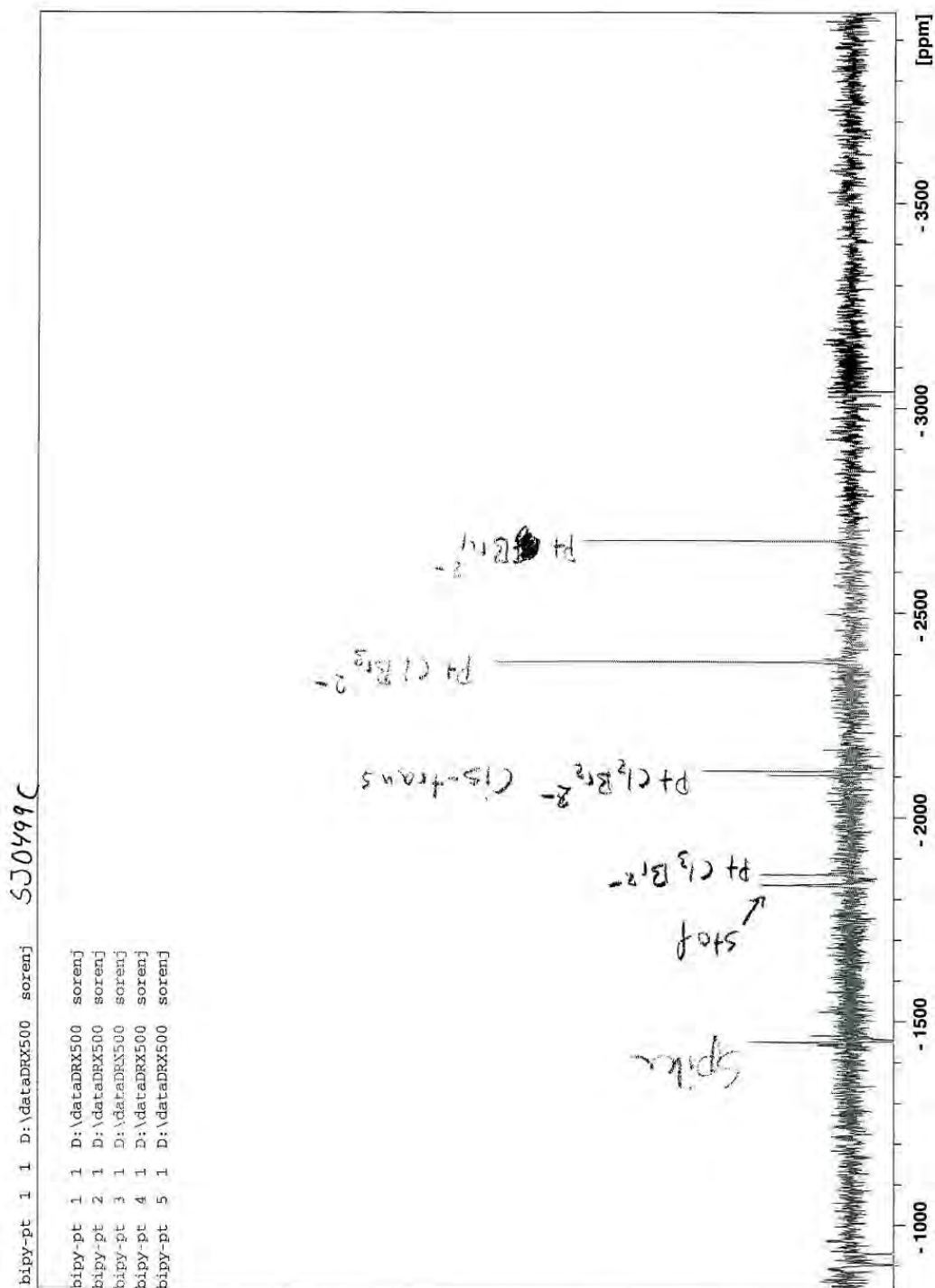
Bilag bipy 2b: 500MHz ^1H -NMR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



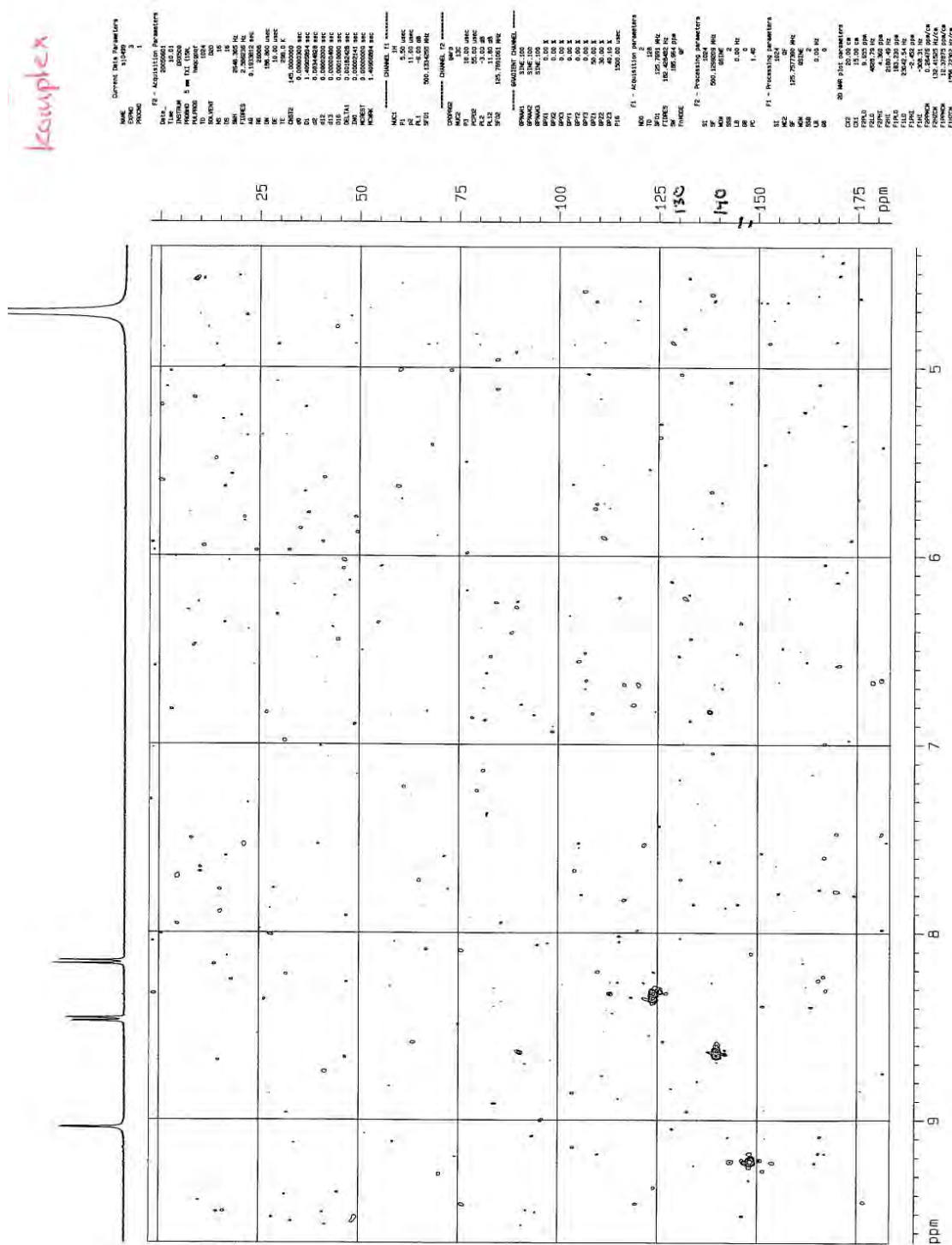
Bilag bipy 2c: 126 MHz ^{13}C -NMR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



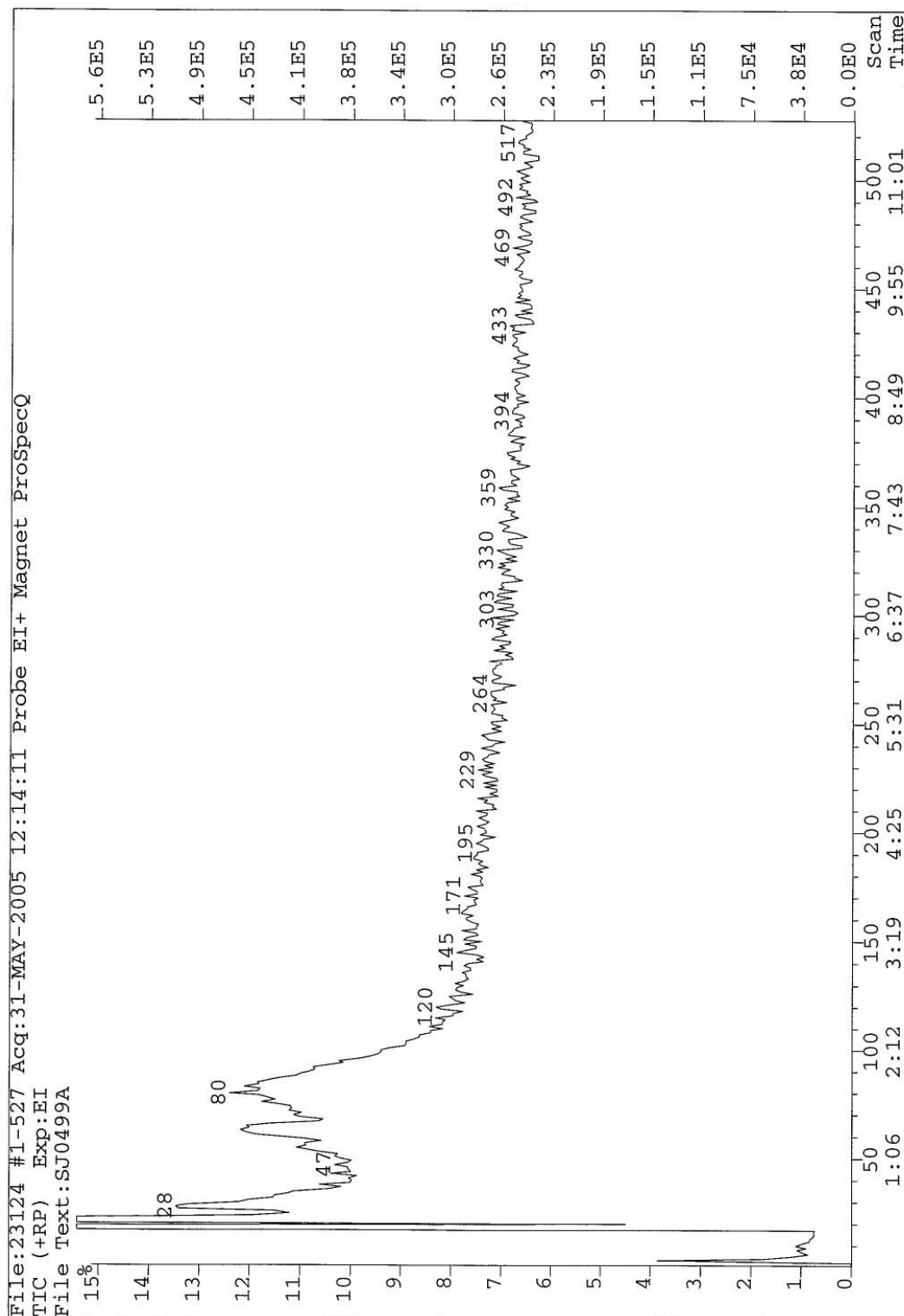
Bilag bipy 2d: 108 MHz ^{195}Pt -NMR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres
 platindichlorid kompleks



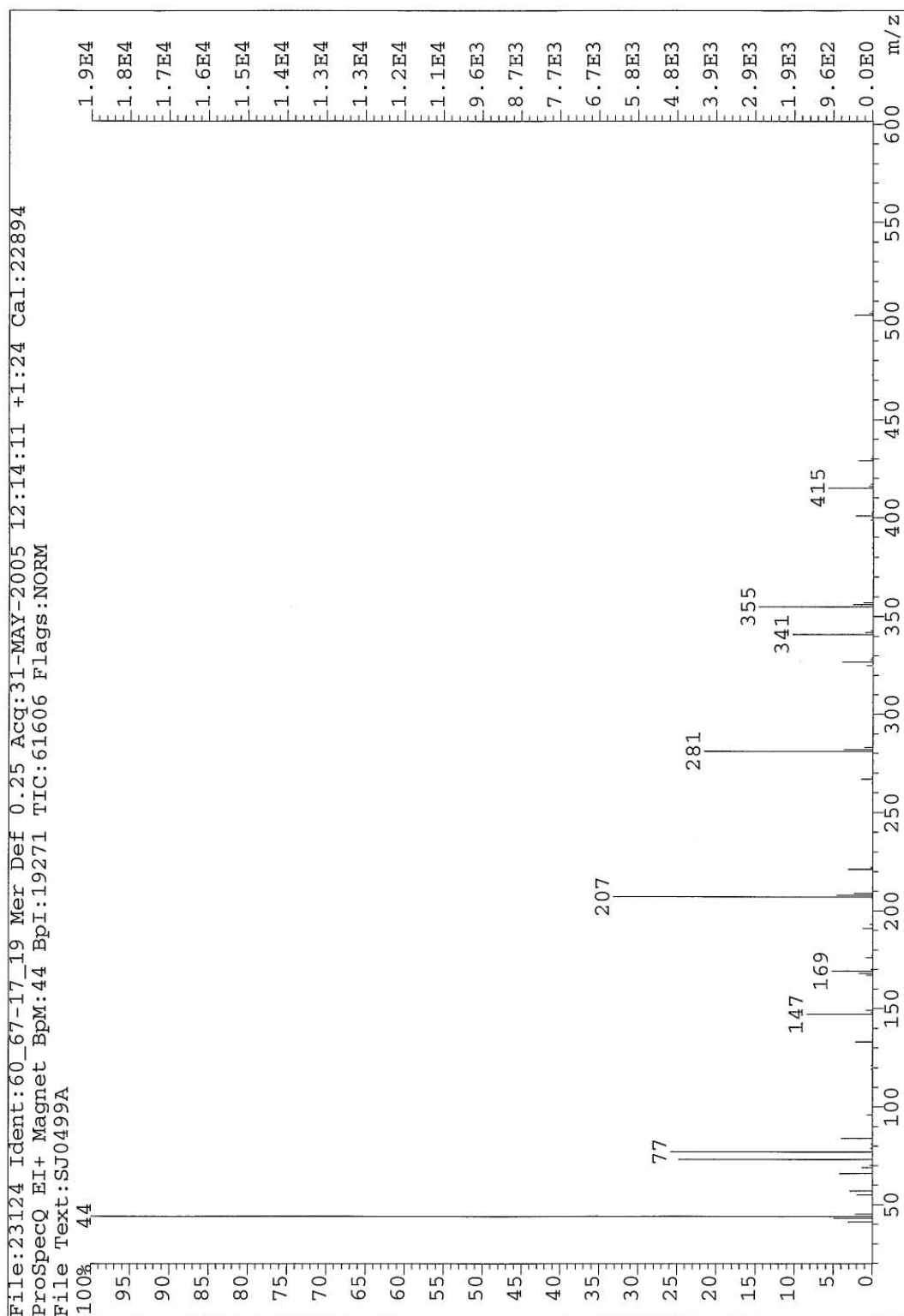
Bilag bipy 2e: Gradieret HMQC af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



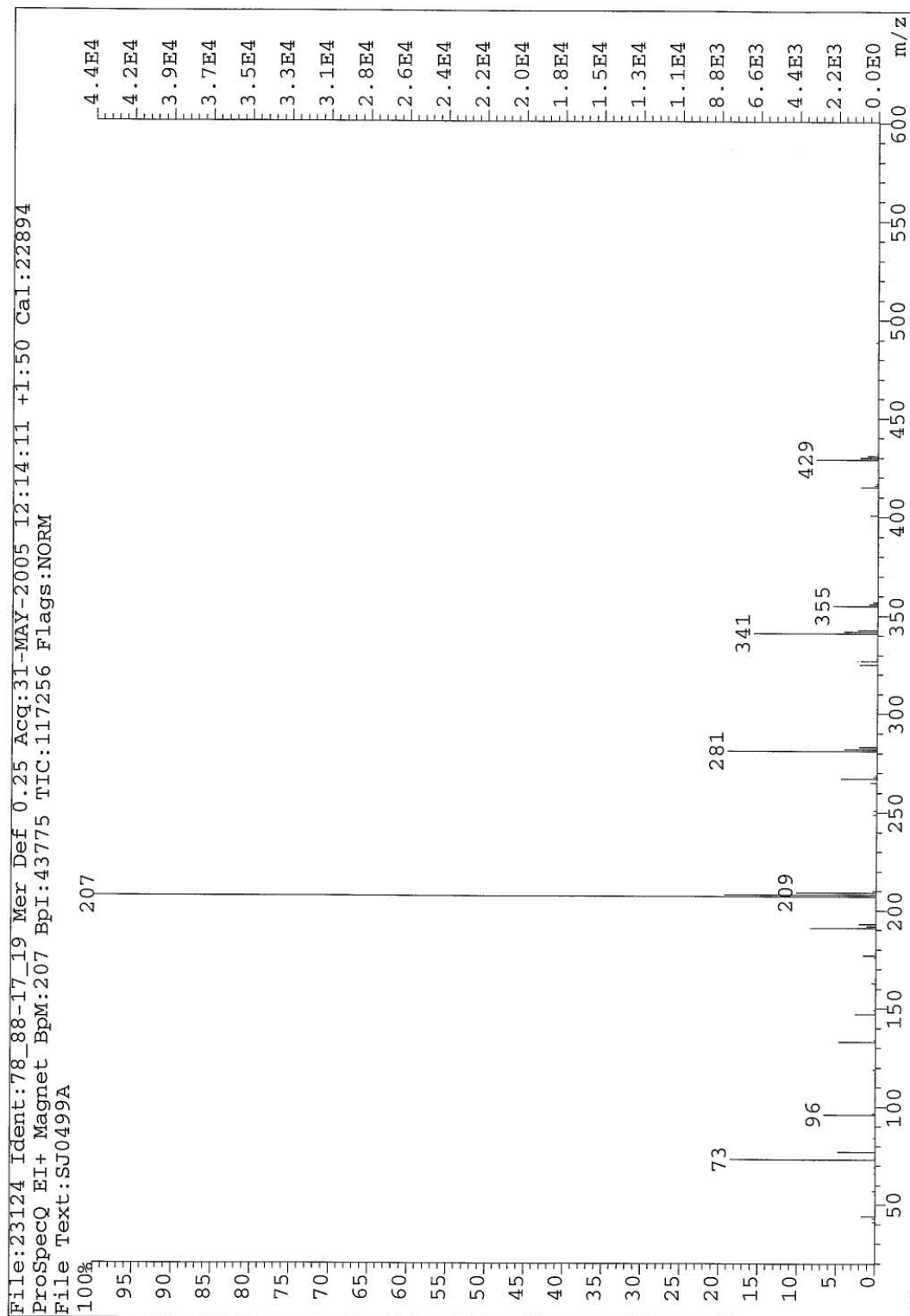
Bilag bipy 2f: MS af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



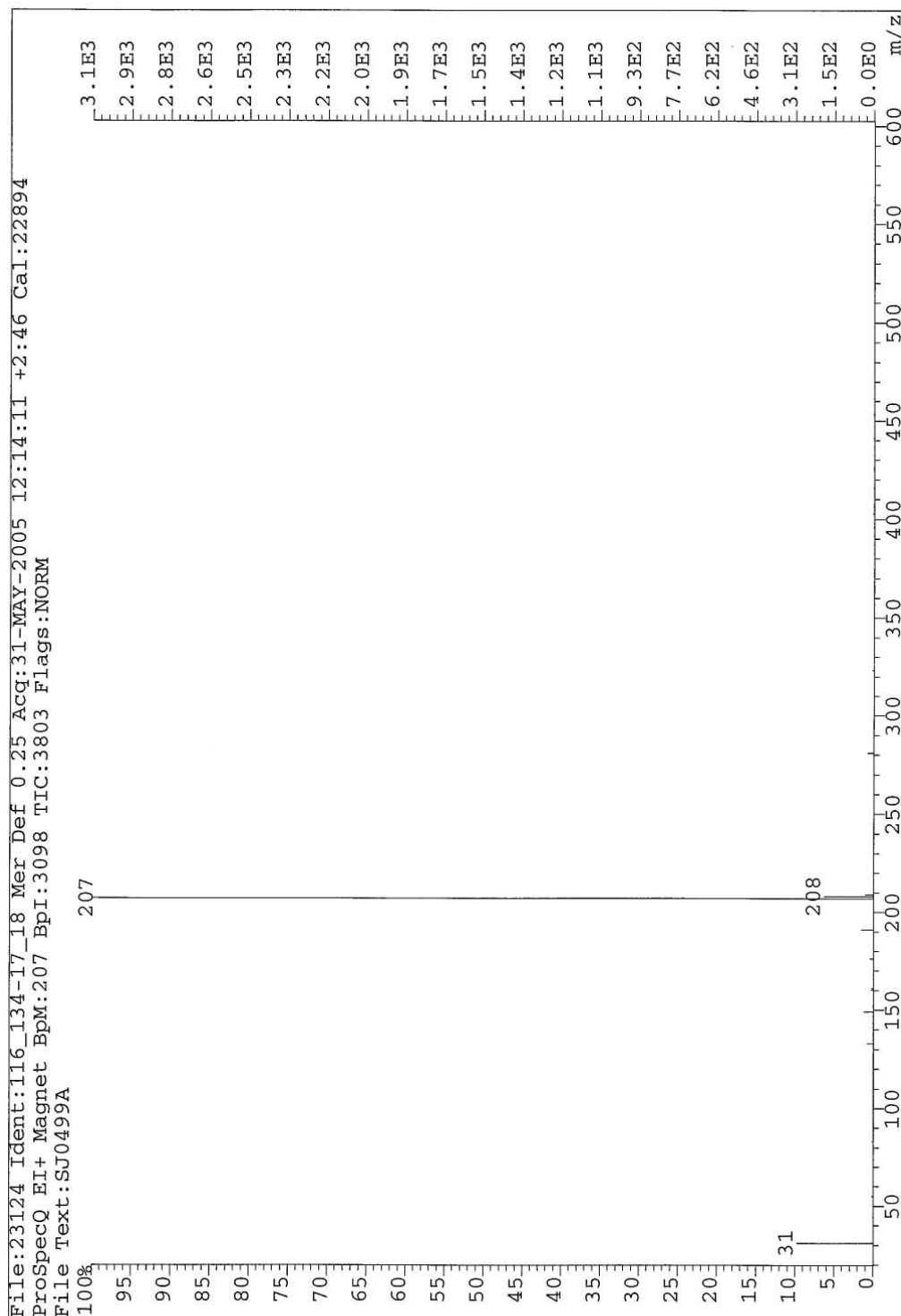
Bilag bipy 2g: MS af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



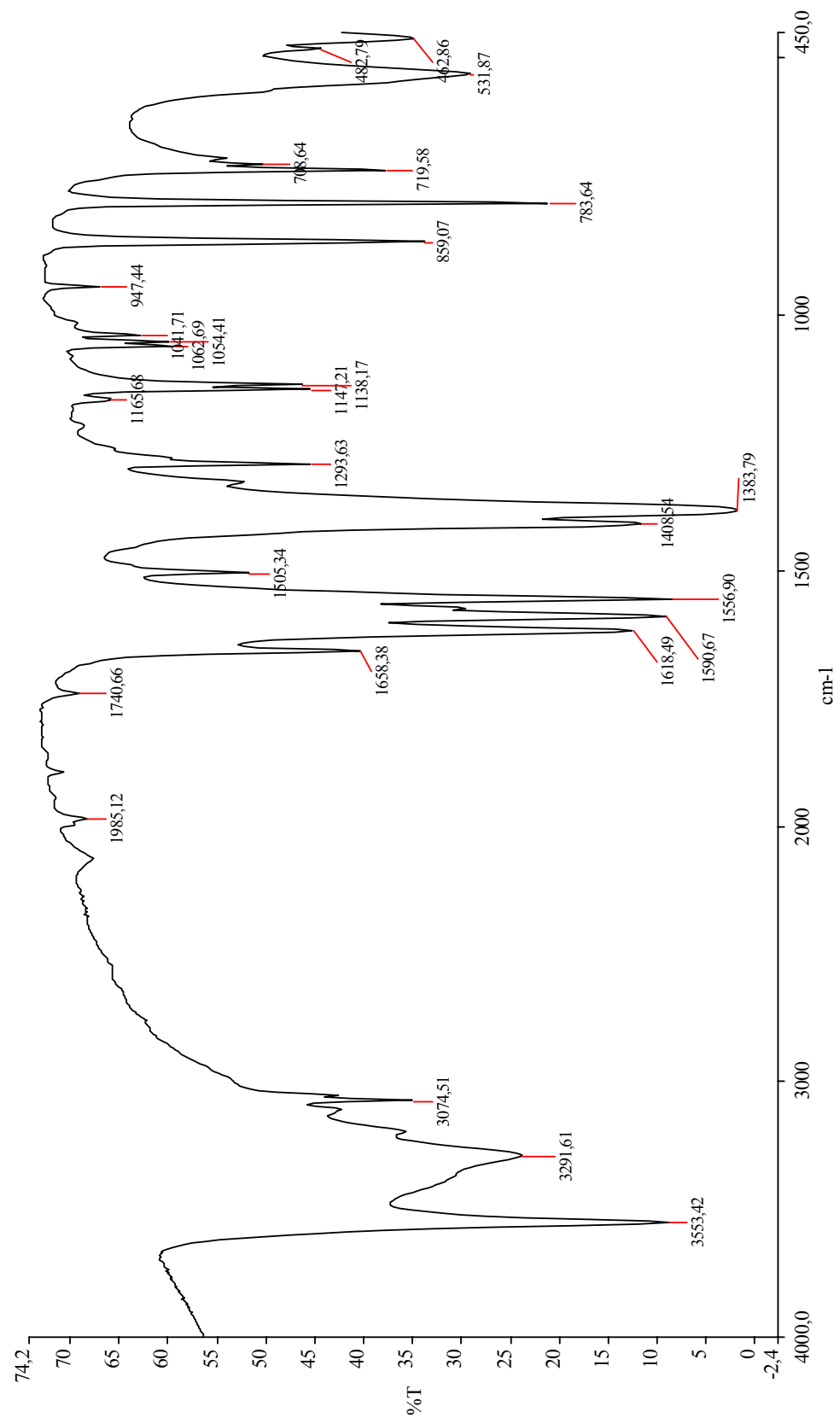
Bilag bipy 2h: MS af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



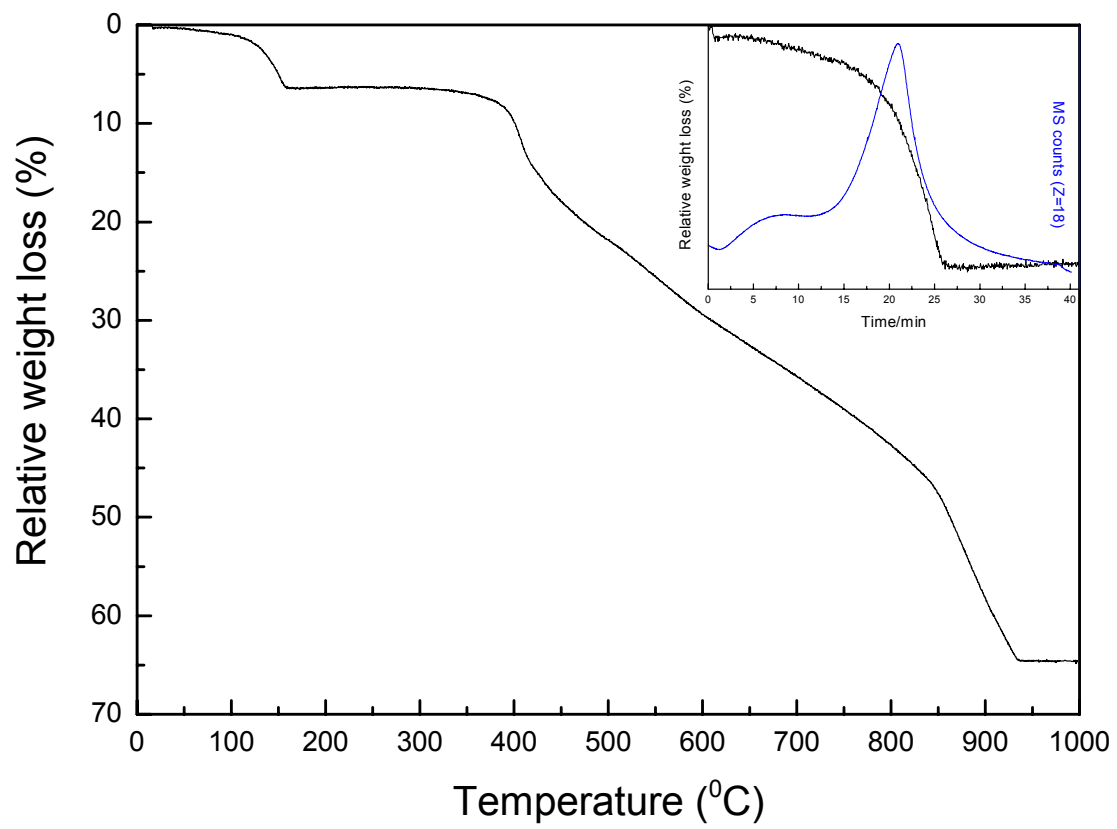
Bilag bipy 2i: MS af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks



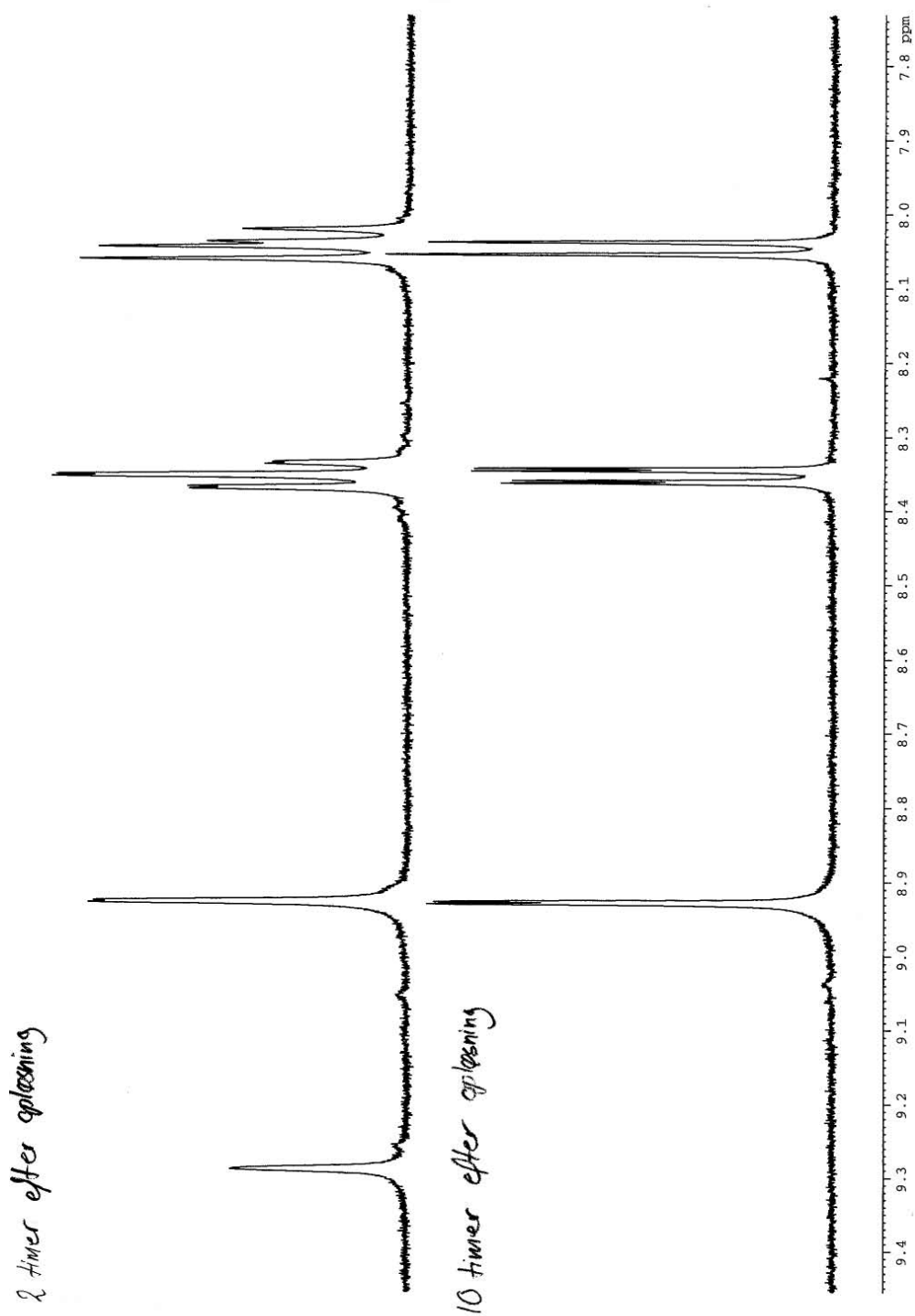
Bilag bipy 2j: IR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks

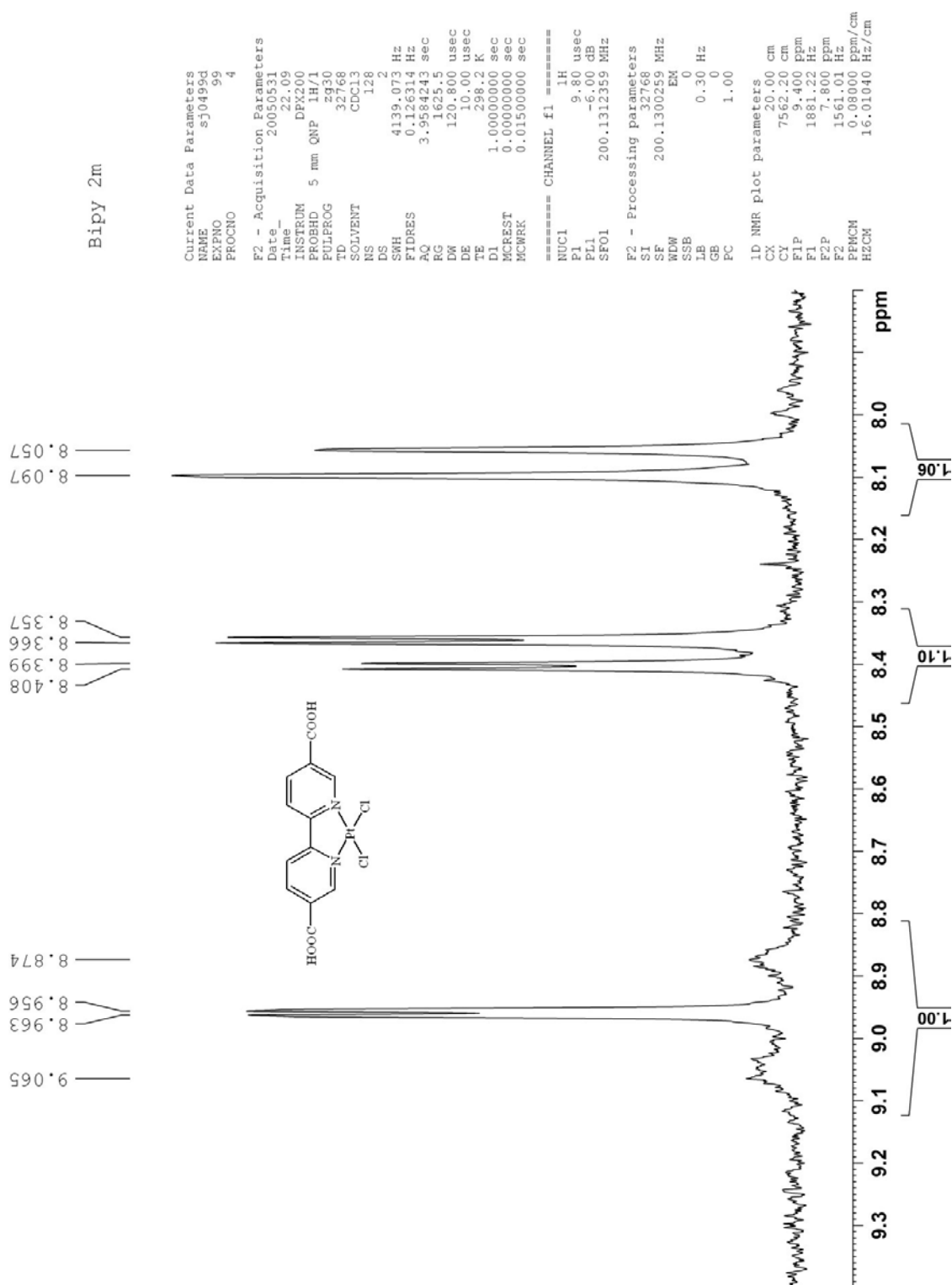


Bilag bipy 2k: TGA kurve af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre platindichlorid kompleks



Bilag bipy 2l: 500MHz ^1H -NMR af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyres platindichlorid kompleks efter henstand i KOH







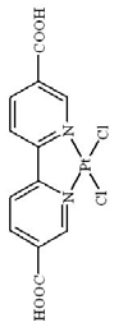
Bipy 2n

Current Data Parameters
NAME sj0496b
EXPNO 96
PROCNO 2

F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050503
Time_ 16.38
INSTRUM DFX200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 64
DS 2
SWH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 2560.3
DW 120.800 usec
DE 10.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz

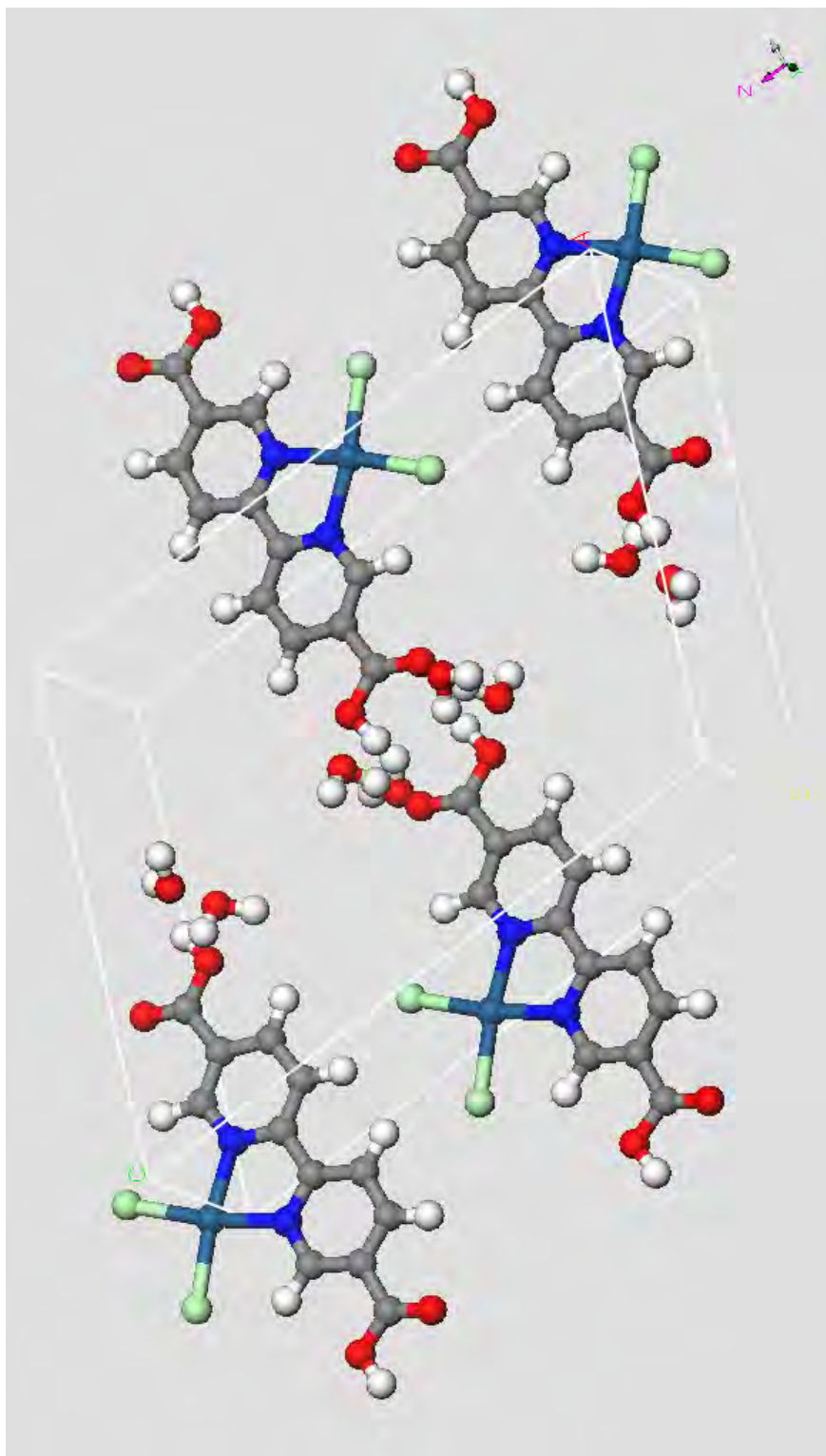
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300114 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00



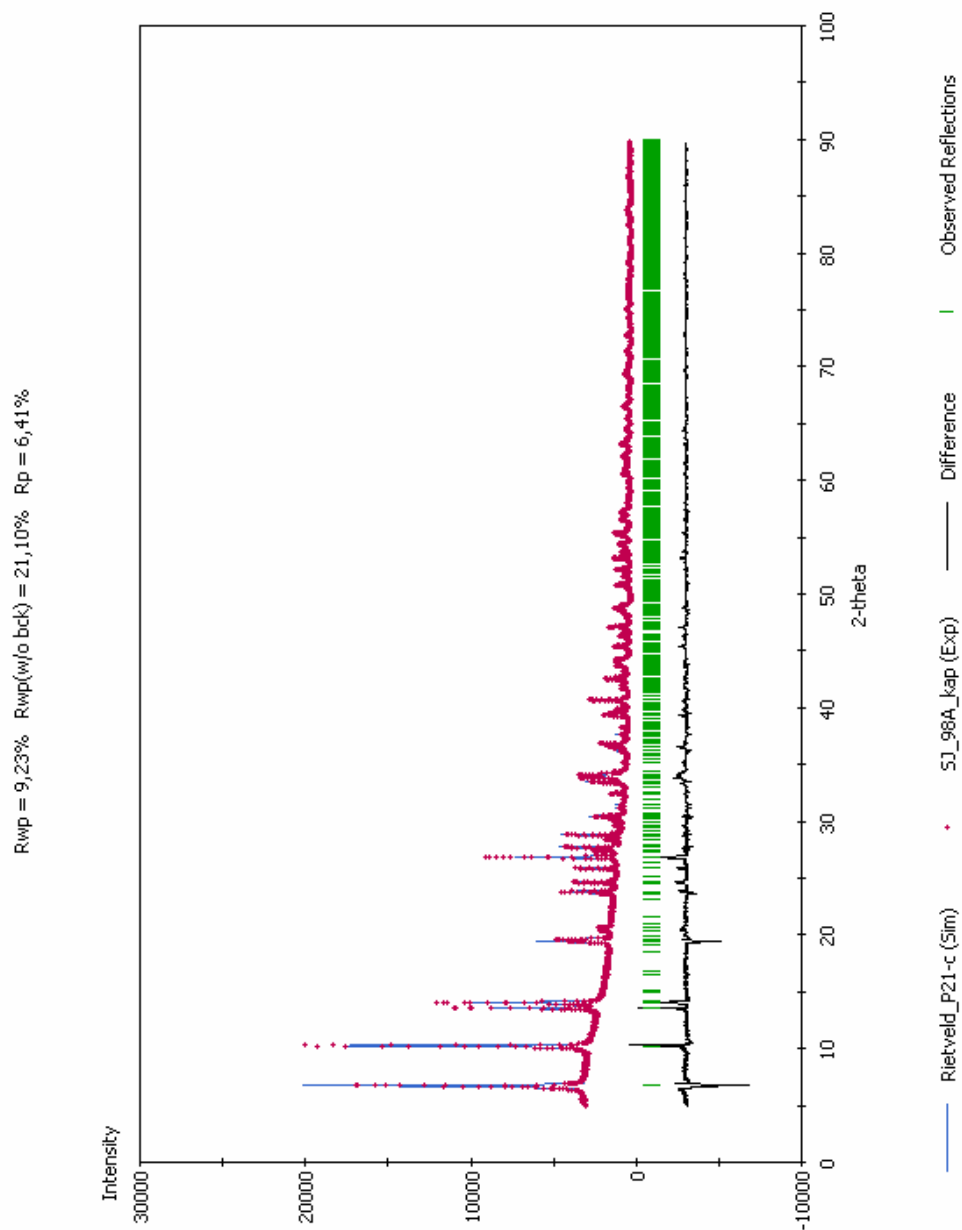
Pt kompletet eller herunder i KOH



Bilag bipy 3a: Pakning af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre platindichlorid kompleks i sin enhedscelle. Bestemt ved pulver røntgendiffraktion



Bilag bipy 3b: Pulverdiffraktogrammet for den bestemte pakning af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyre platindichlorid kompleks mod det optagede diffraktogram



Bilag 3c: Rietveld raffineringsparametre.



MATERIALS STUDIO | Reflex

Reflex Summary Report for Rietveld Refinement of Rietveld_P21-c

Final R_{wp} : 9.23% Final R_p : 6.41%
Final R_{wp} (without background): 21.10% Final CMACS: 0.25%

Setup

2 θ Range (degrees): 5.00-90.00 Step Size (degrees): 0.015
Experiment: SJ_98A_kap.xcd
Excluded Regions: -

Radiation

Type: X-ray Source: Copper
 λ (Å): 1.540598 Monochromator: Single
d hkl : 3.267 Angle: 13.640
Anom. Dispersion: No Polarization: 0.830

Lattice Parameters

Lattice Type: Monoclinic Space Group: P 1 21/C 1

Parameter	Value	Refined?
a	13.80361	No
b	6.64419	No
c	18.23678	No
α	90.00000 \pm 0.00000	Yes
β	109.28938	No
γ	90.00000 \pm 0.00000	Yes

Structure Parameters

Refined Motion Groups: 0 Refined Torsions: 0

Bilag 3d: Rietveld raffineringsparametre.

Number of Refined 0
DOF:

Fractional Coordinates

No.	Name	u	v	w	Refined?
1	C	1.26985	0.75050	0.45358	No
2	C	1.20461	0.75821	0.49727	No
3	N	1.10298	0.75506	0.46322	No
4	C	1.06081	0.74435	0.38476	No
5	C	1.12330	0.73608	0.33854	No
6	C	1.22853	0.73892	0.37304	No
7	C	1.38254	0.75298	0.48971	No
8	C	0.94922	0.74263	0.35441	No
9	C	0.89234	0.73299	0.27572	No
10	C	0.78657	0.73264	0.25285	No
11	C	0.73905	0.74221	0.30923	No
12	C	0.79885	0.75149	0.38692	No
13	N	0.90105	0.75163	0.40830	No
14	C	0.62588	0.74157	0.28394	No
15	O	0.57167	0.74836	0.21640	No
16	O	0.58998	0.73276	0.34367	No
17	O	1.42610	0.73978	0.55916	No
18	O	1.43104	0.77138	0.43747	No
19	Pt	0.99808	0.76510	0.52323	No
20	Cl	1.12464	0.77842	0.64518	No
21	Cl	0.86372	0.77415	0.57421	No
22	H	1.23075	0.76700	0.56124	No
23	H	1.08896	0.72725	0.27535	No
24	H	1.28130	0.73226	0.33947	No
25	H	0.93145	0.72579	0.23249	No
26	H	0.73813	0.72498	0.19172	No
27	H	0.76768	0.75902	0.43533	No
28	H	0.51467	0.73260	0.32123	No
29	H	1.50483	0.75867	0.46629	No
30	O	0.53991	1.50123	0.63283	No
31	H	0.49478	1.40354	0.64287	No

Bilag 3e: Rietveld raffineringsparametre.

32	H	0.49502	1.59851	0.59982	No
33	O	1.52926	1.49472	1.12630	No
34	H	1.57264	1.43979	1.17453	No
35	H	1.57375	1.57907	1.10902	No

Occupancies

No.	Name	Occupancy	Refined?
1	C	1.00000	No
2	C	1.00000	No
3	N	1.00000	No
4	C	1.00000	No
5	C	1.00000	No
6	C	1.00000	No
7	C	1.00000	No
8	C	1.00000	No
9	C	1.00000	No
10	C	1.00000	No
11	C	1.00000	No
12	C	1.00000	No
13	N	1.00000	No
14	C	1.00000	No
15	O	1.00000	No
16	O	1.00000	No
17	O	1.00000	No
18	O	1.00000	No
19	Pt	1.00000	No
20	Cl	1.00000	No
21	Cl	1.00000	No
22	H	1.00000	No
23	H	1.00000	No
24	H	1.00000	No
25	H	1.00000	No
26	H	1.00000	No
27	H	1.00000	No
28	H	1.00000	No
29	H	1.00000	No

Bilag 3f: Rietveld raffineringsparametre.

30	O	1.00000	No
31	H	1.00000	No
32	H	1.00000	No
33	O	1.00000	No
34	H	1.00000	No
35	H	1.00000	No

Pattern Parameters

Profile Function: Pseudo-Voigt

FWHM

Parameter	Value	Refined?
U	0.44325 ± 0.01581	Yes
V	-0.17217 ± 0.00616	Yes
W	0.02993 ± 0.00064	Yes

Profile

Parameter	Value	Refined?
NA	0.81200 ± 0.01839	Yes
NB	-0.00028 ± 0.00060	Yes

Line Shift

Instrument Geometry: Debye-Scherrer

Parameter	Value	Refined?
Zero Point	0.00016	No
Shift #1	-0.05573	No
Shift #2	0.17373	No

Asymmetry

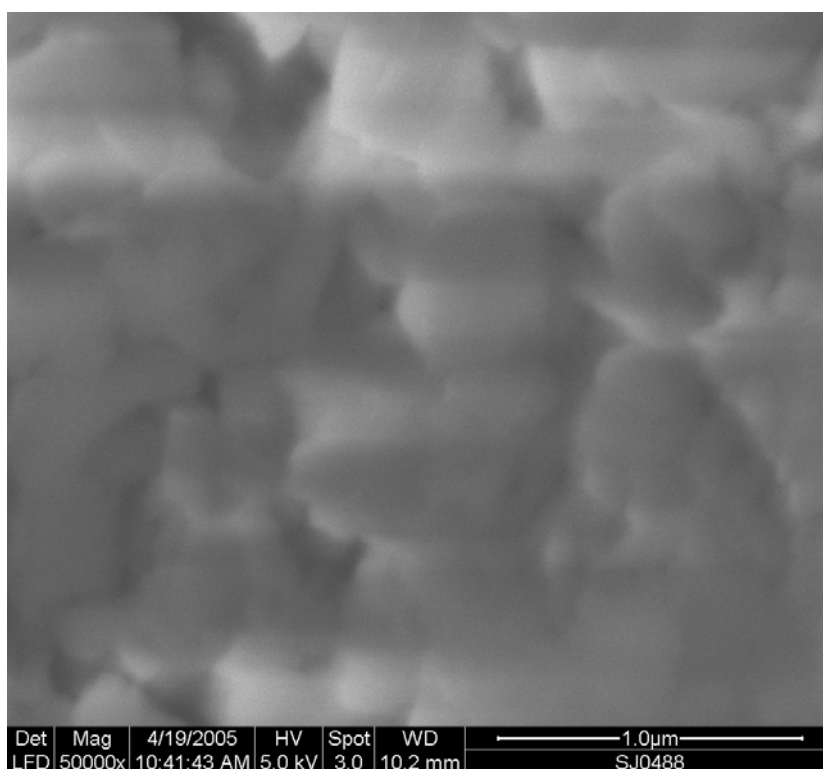
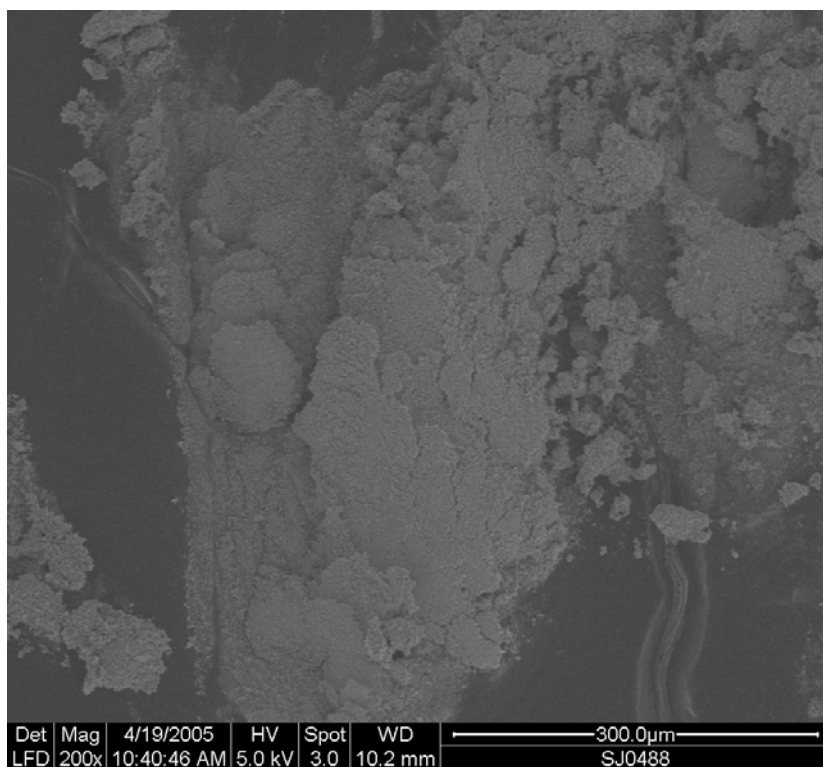
Correction: Berar-Baldinozzi 2θ Limit: 90.000

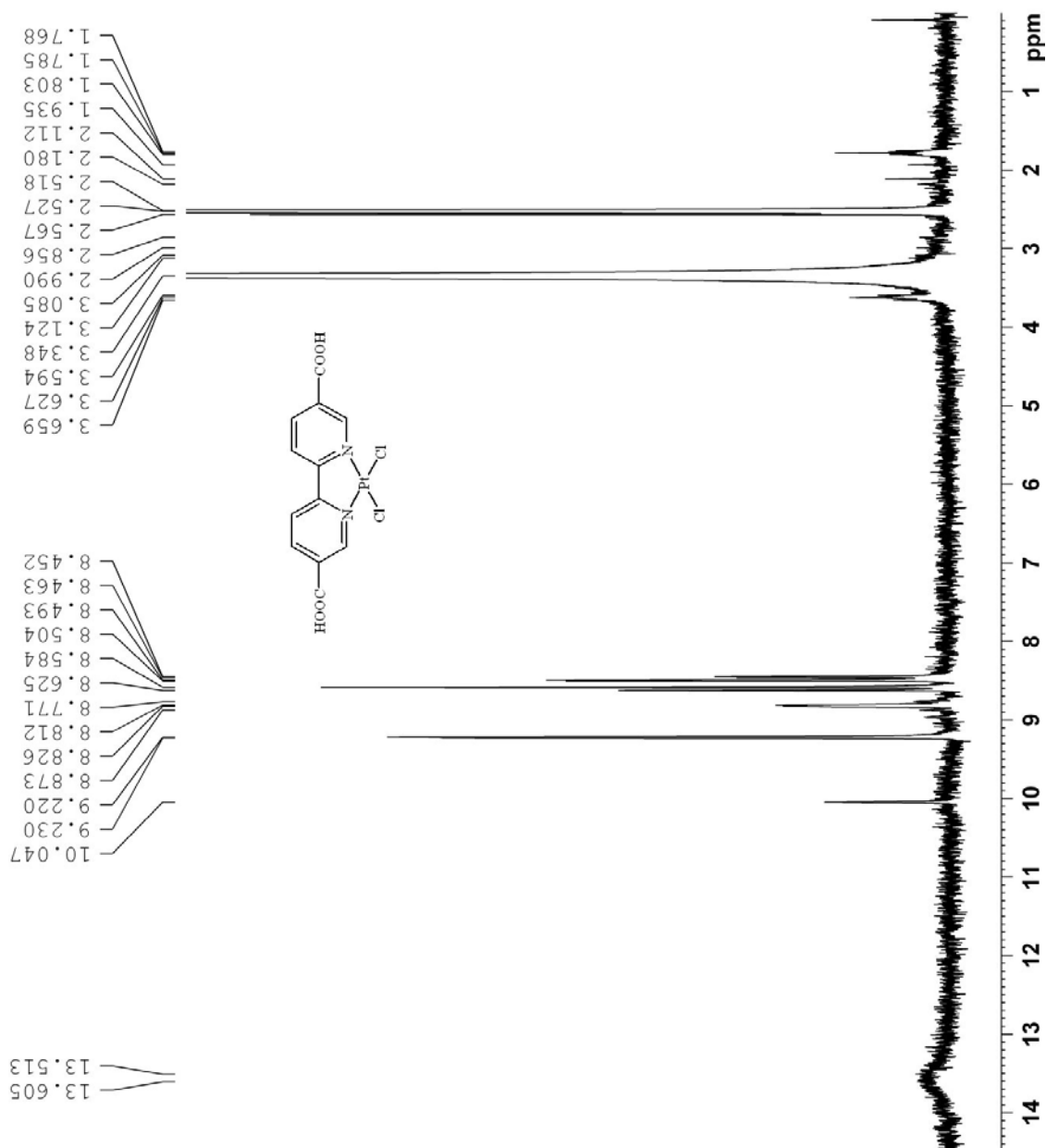
Parameter	Value	Refined?
P1	-0.16652 ± 0.10793	Yes

Bilag 3g: Rietveld raffineringsparametre.

P2	-0.01538 ± 0.02196	Yes
P3	0.14080 ± 0.21793	Yes
P4	-0.01015 ± 0.04435	Yes

Bilag bipy 3h: SEM billeder af 2,2'-bipyridin-5,5'-dicarboxylsyreplatindichlorid
komplekset





Chemical structure of the compound is shown below:

OC(=O)c1ccc2c(c1)n(c2)N(Cl)Cl

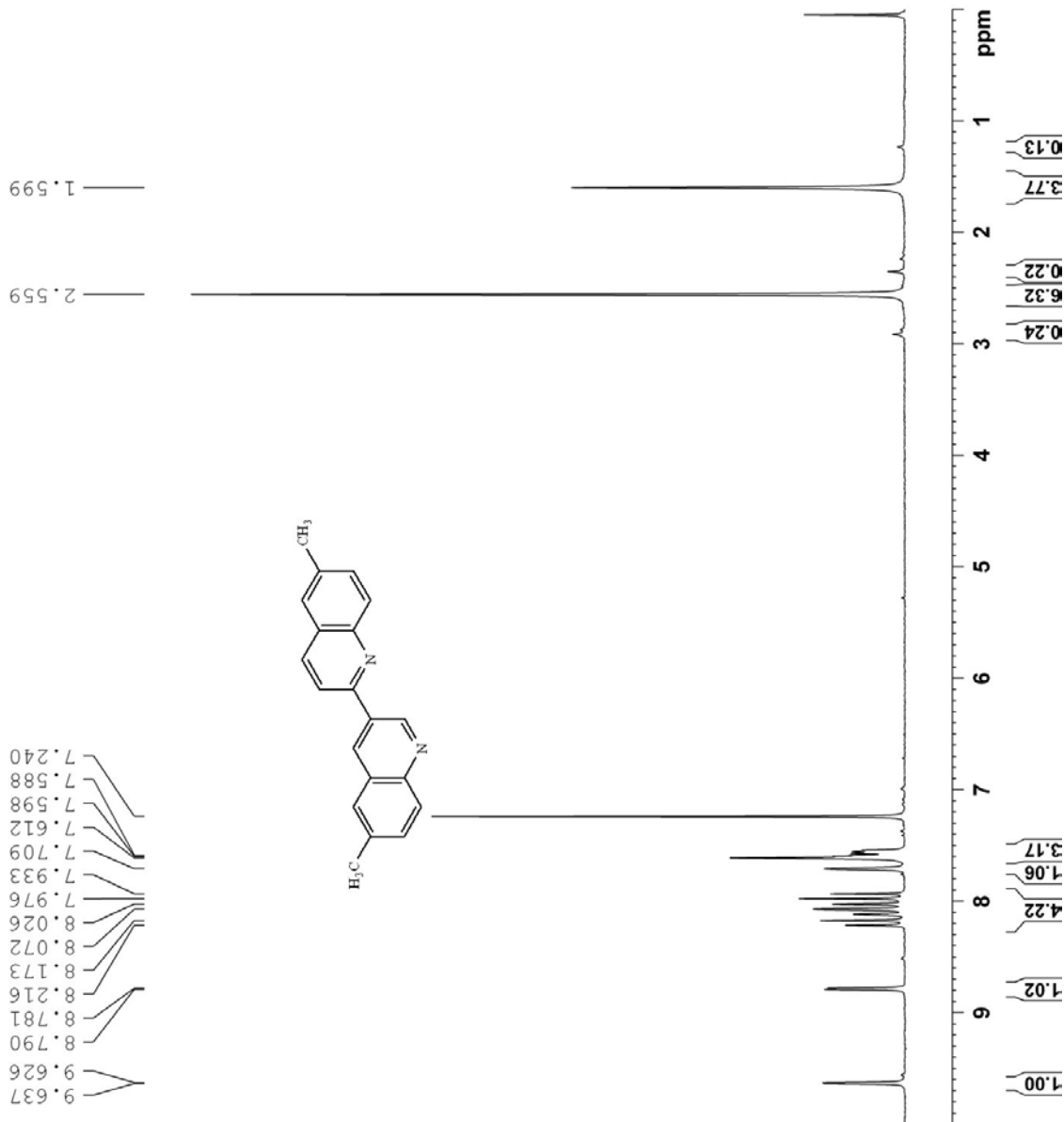
The chemical structure is 2,6-dichloro-1,4-bis(carboxymethyl)pyridine. The structure shows a pyridine ring with two chlorine atoms at the 2 and 6 positions, and two carboxymethyl groups at the 1 and 4 positions.

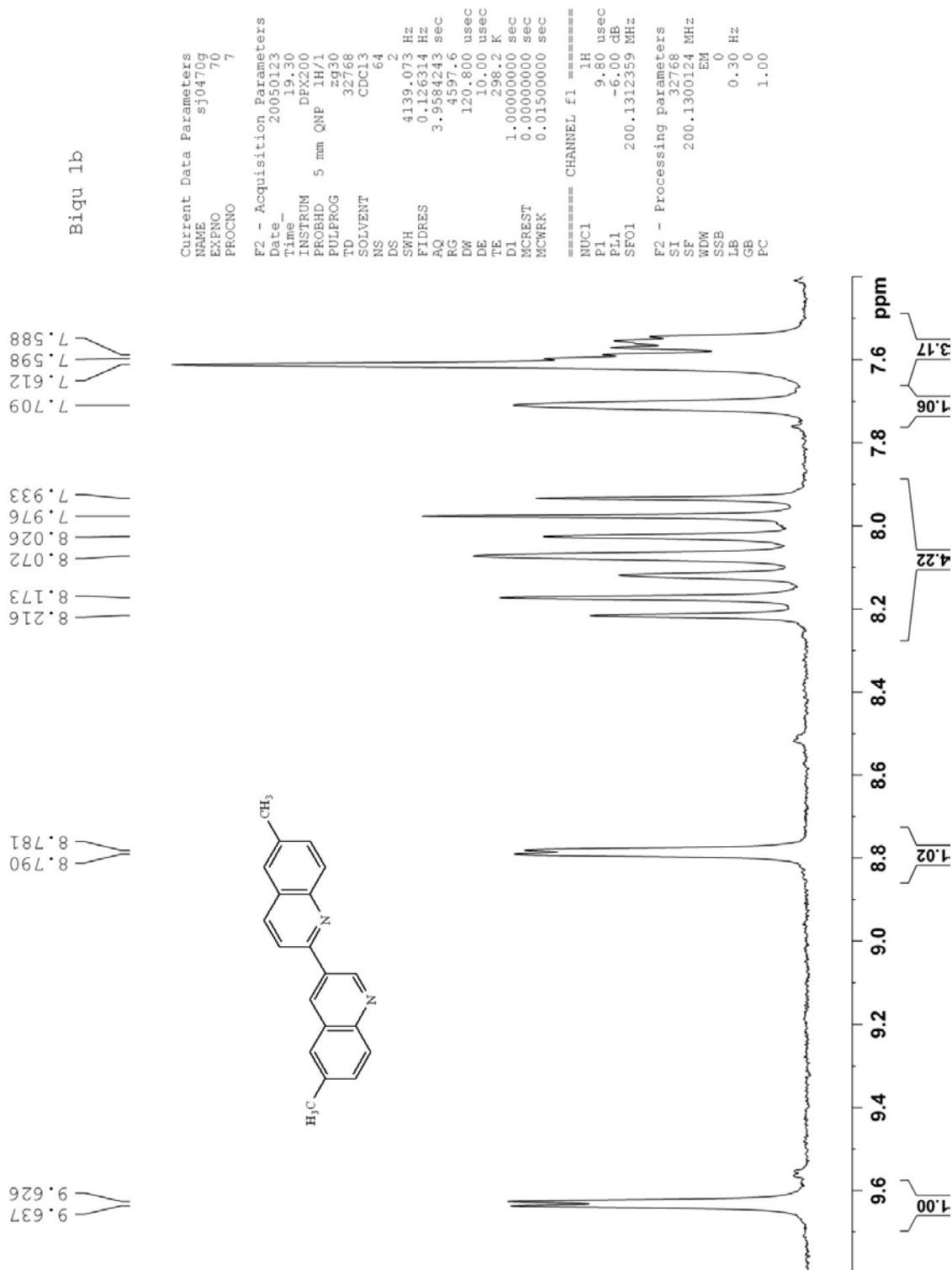
The ¹H NMR spectrum (DMSO-d₆) shows the following peaks (ppm):

- 10.047 (s, 1H, NH)
- 9.230 (s, 1H, NH)
- 9.220 (s, 1H, NH)
- 8.873 (s, 1H, H₃)
- 8.826 (s, 1H, H₃)
- 8.812 (s, 1H, H₃)
- 8.771 (s, 1H, H₃)
- 8.625 (s, 1H, H₅)
- 8.584 (s, 1H, H₅)
- 8.504 (s, 1H, H₅)
- 8.493 (s, 1H, H₅)
- 8.463 (s, 1H, H₅)
- 8.452 (s, 1H, H₅)

The spectrum shows a complex pattern of peaks, with a broad peak at 10.047 ppm and a sharp peak at 9.230 ppm. The peaks between 8.4 and 8.9 ppm are assigned to the aromatic protons of the pyridine ring.

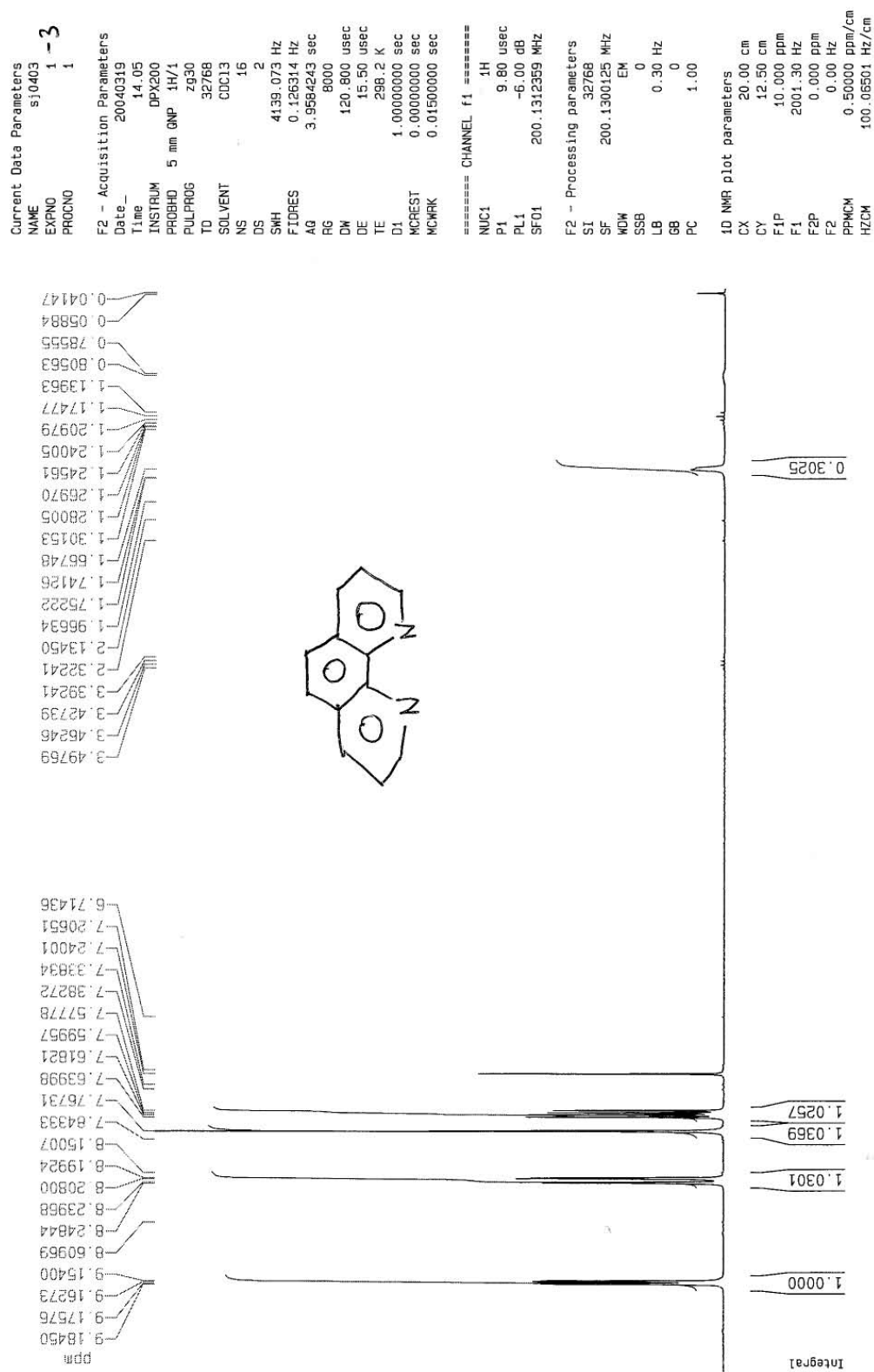
Biquinolin bilag

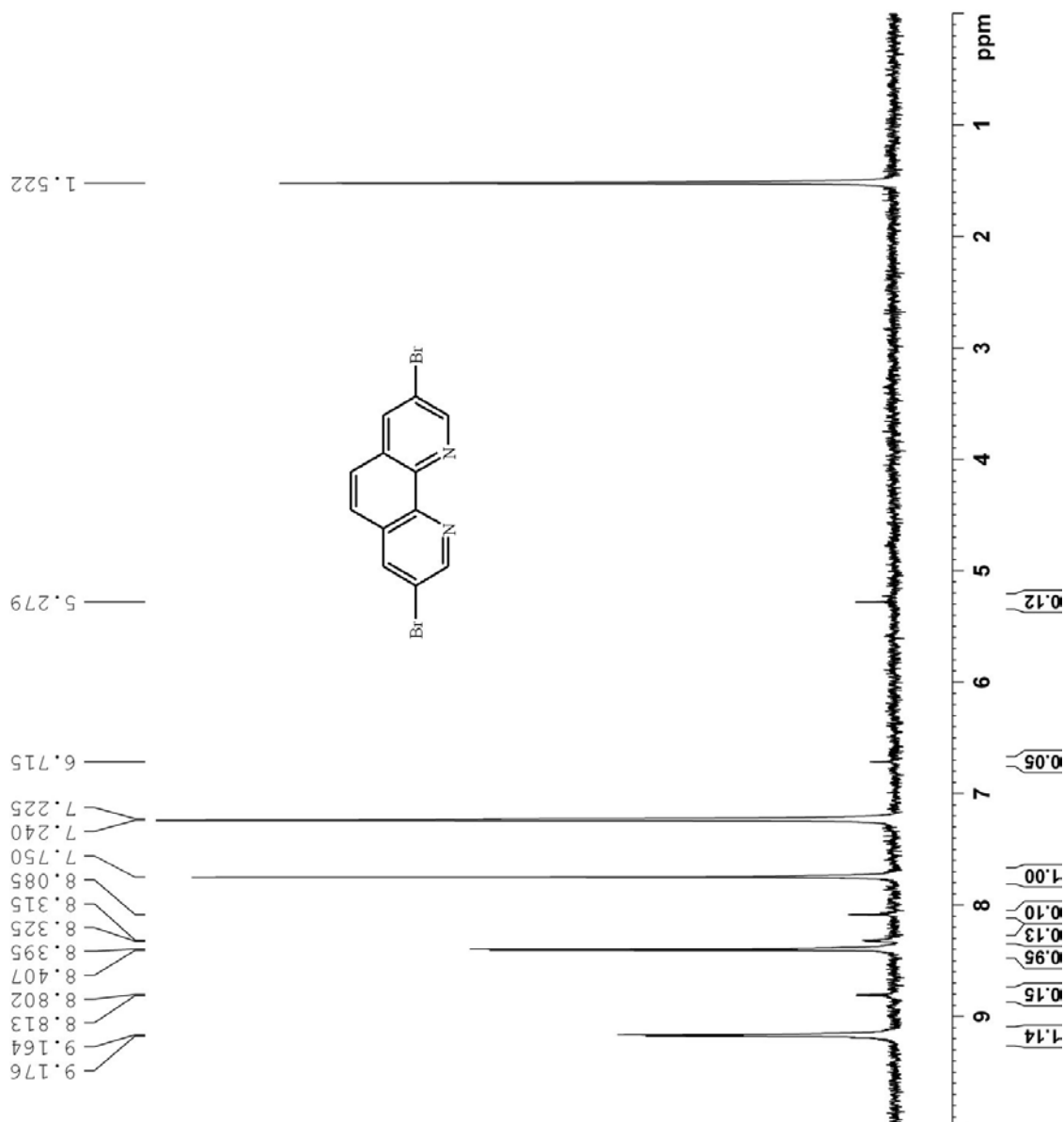




Phenanthrolin bilag

Bilag phen 1a





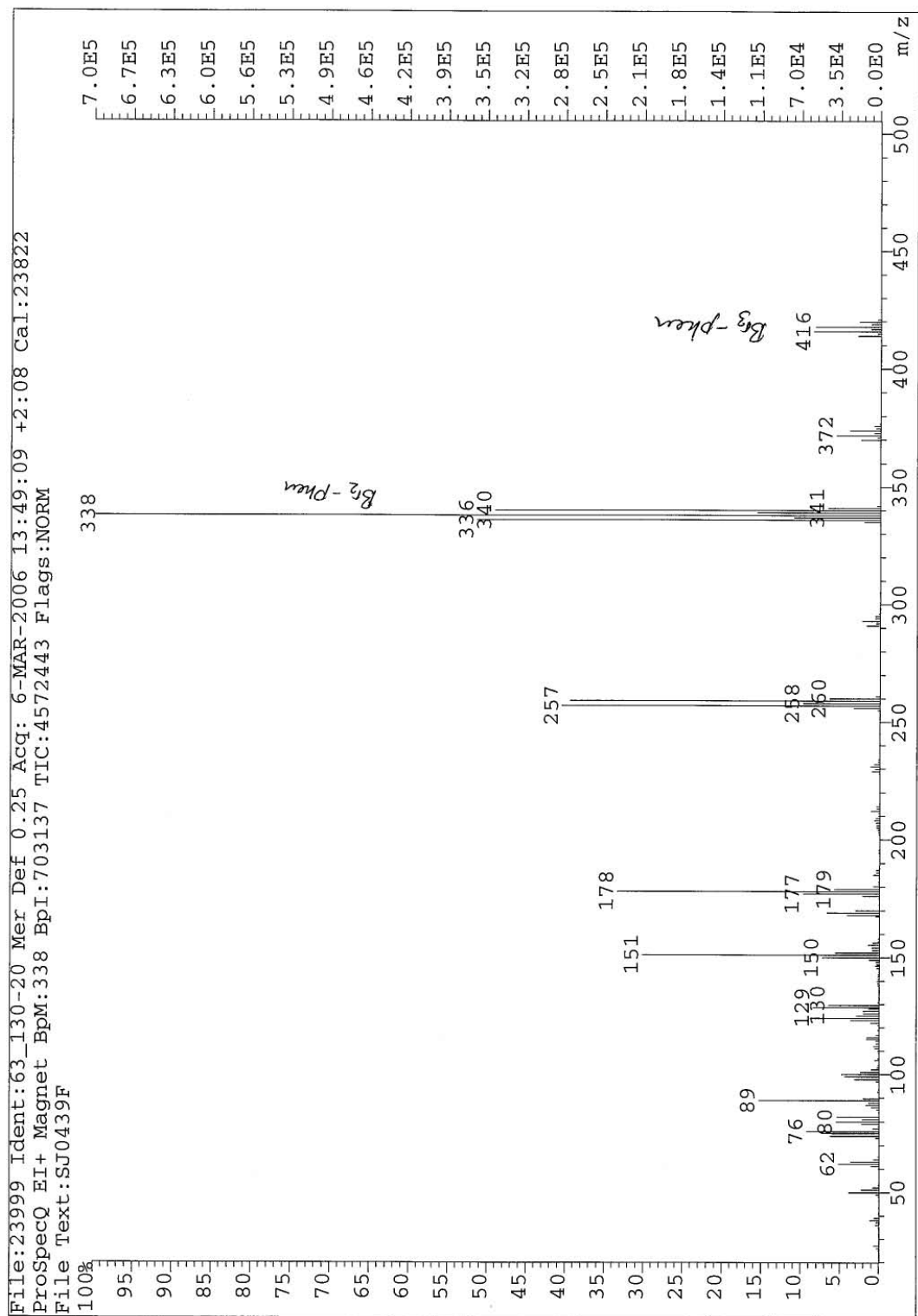
Current Data Parameters
 NAME sj0476b
 EXPNO 76
 PROCNO 2

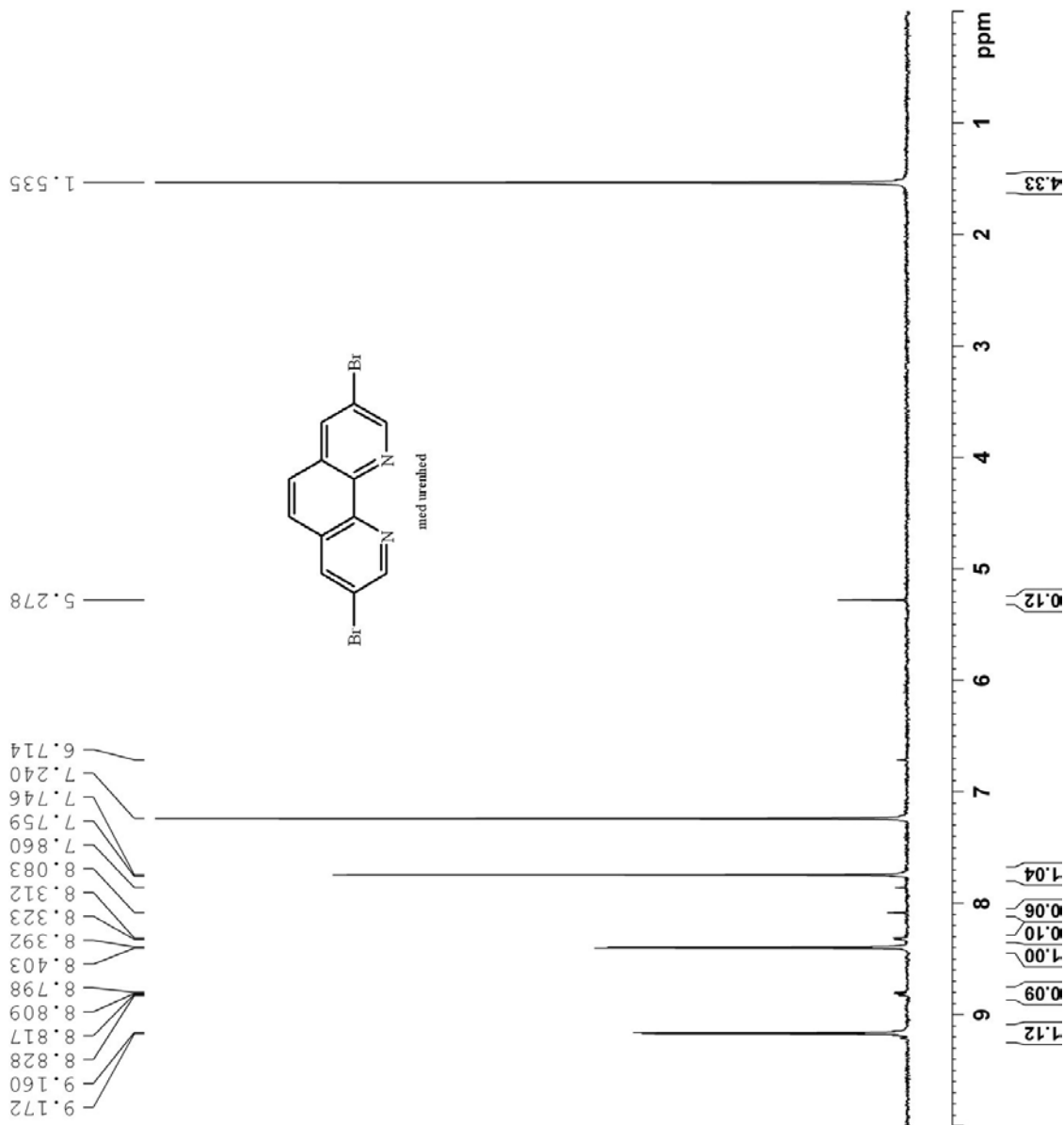
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20050225
 Time_ 15.45
 INSTRUM DFX200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 32
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 9195.2
 DW 120.800 usec
 DE 10.00 usec
 TE 298.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCNRK 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300127 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Bilag phen 2b: di- og tribromeret 1,10-phenanthrolin



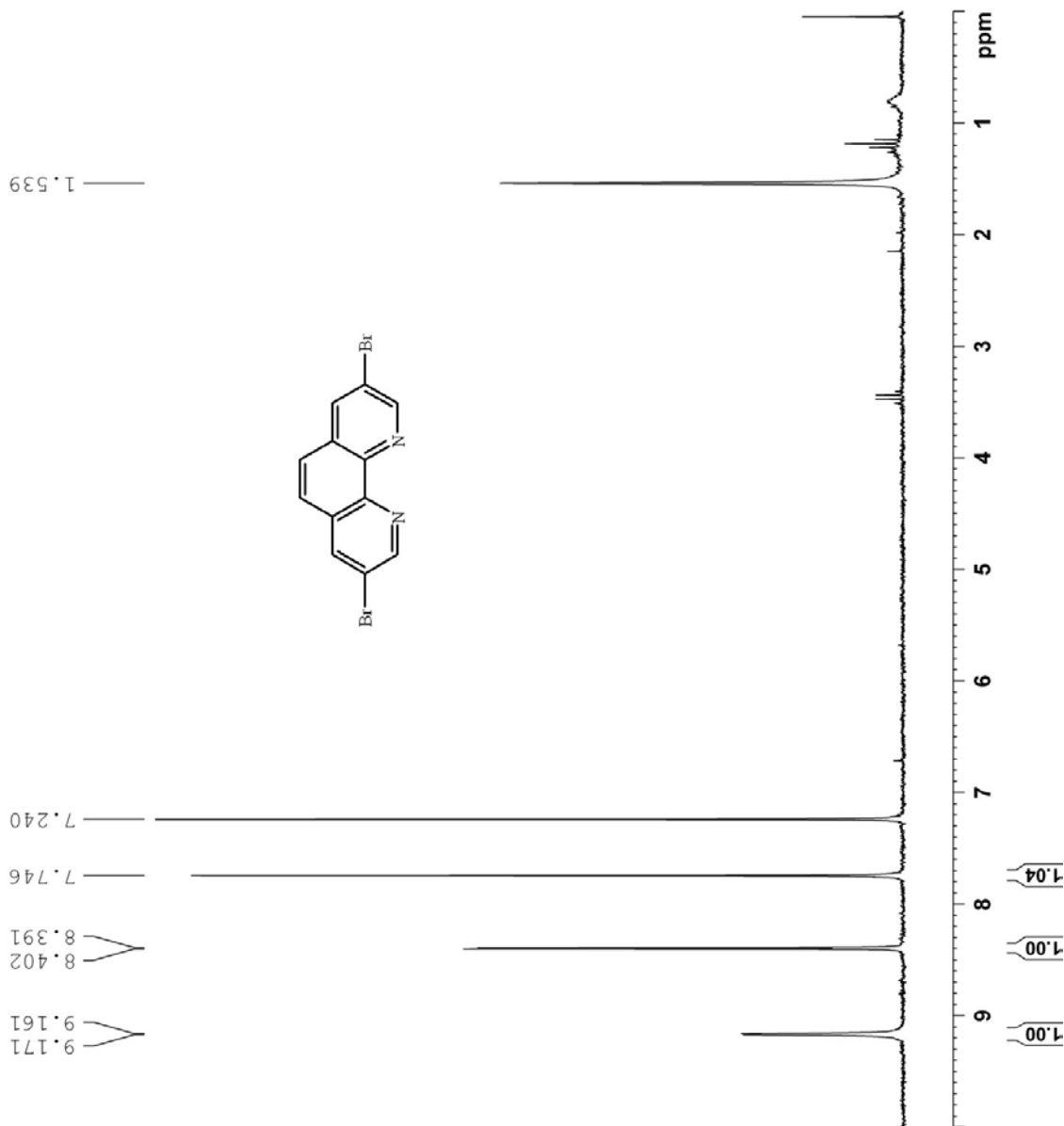


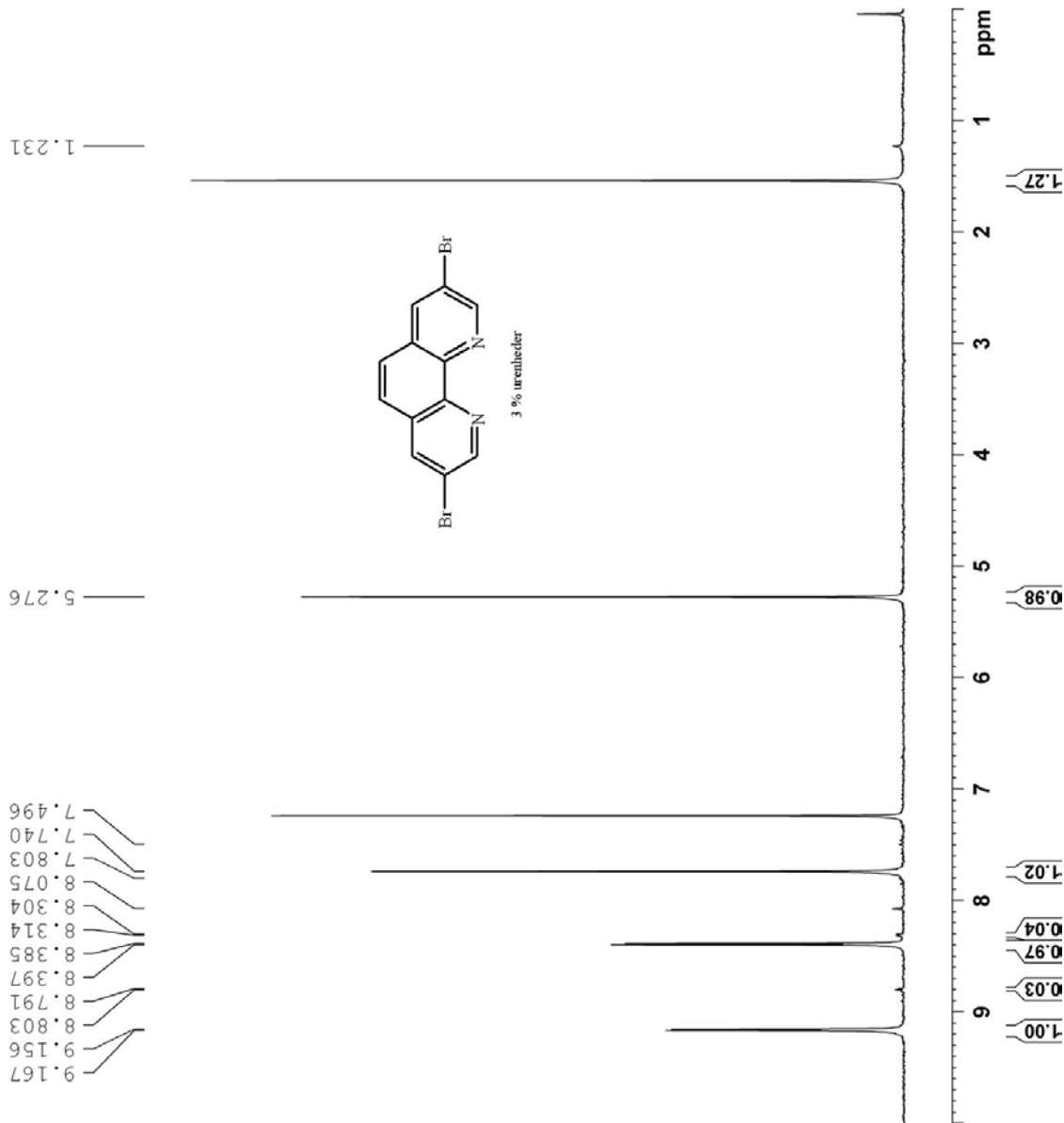
Current Data Parameters
 NAME sj0439f
 EXPNO 39
 PROCNO 6

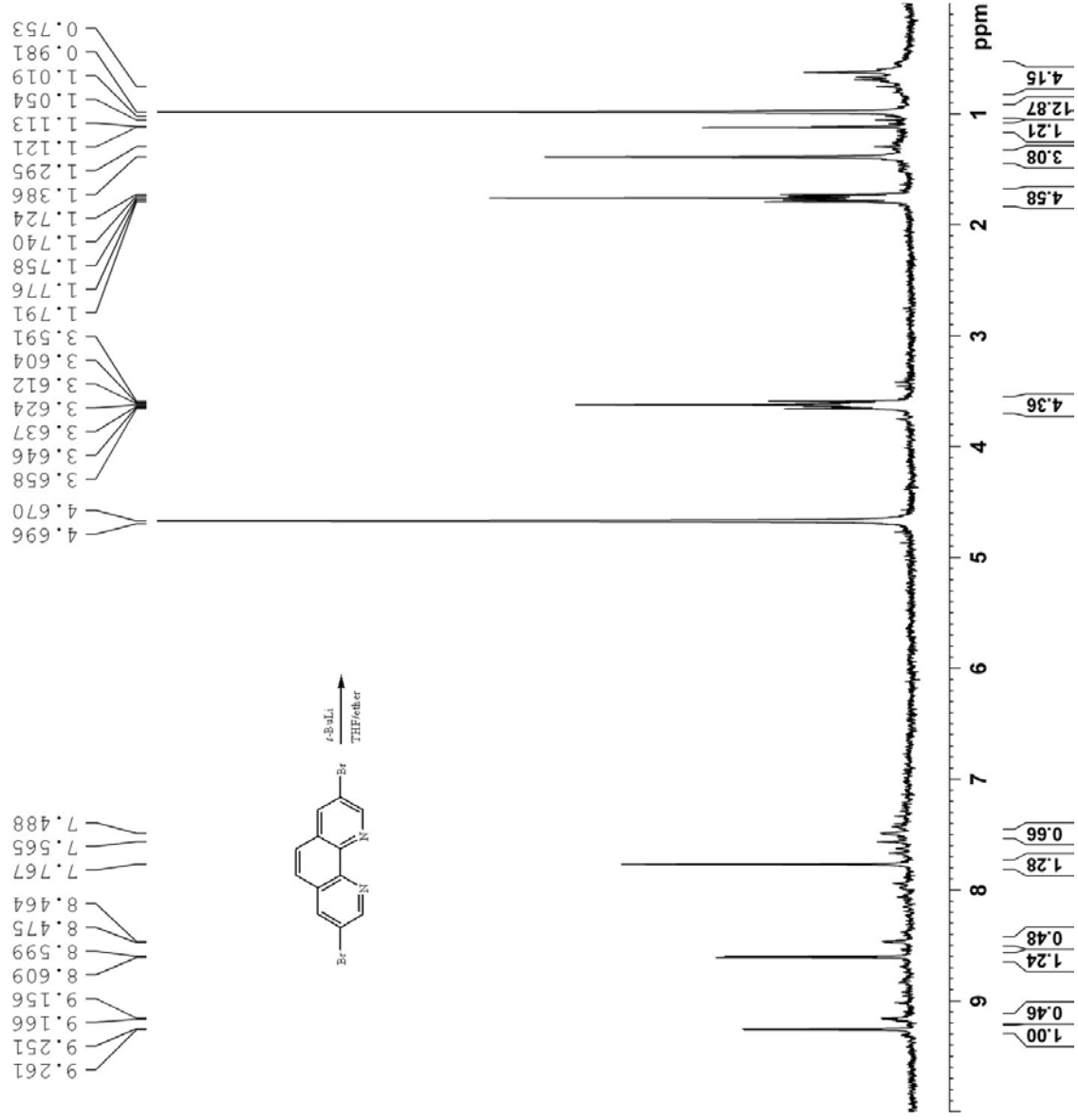
F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20041007
 Time_ 9.14
 INSTRUM DFX200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 9195.2
 DW 120.800 usec
 DE 10.00 usec
 TE 298.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRR 0.01500000 sec

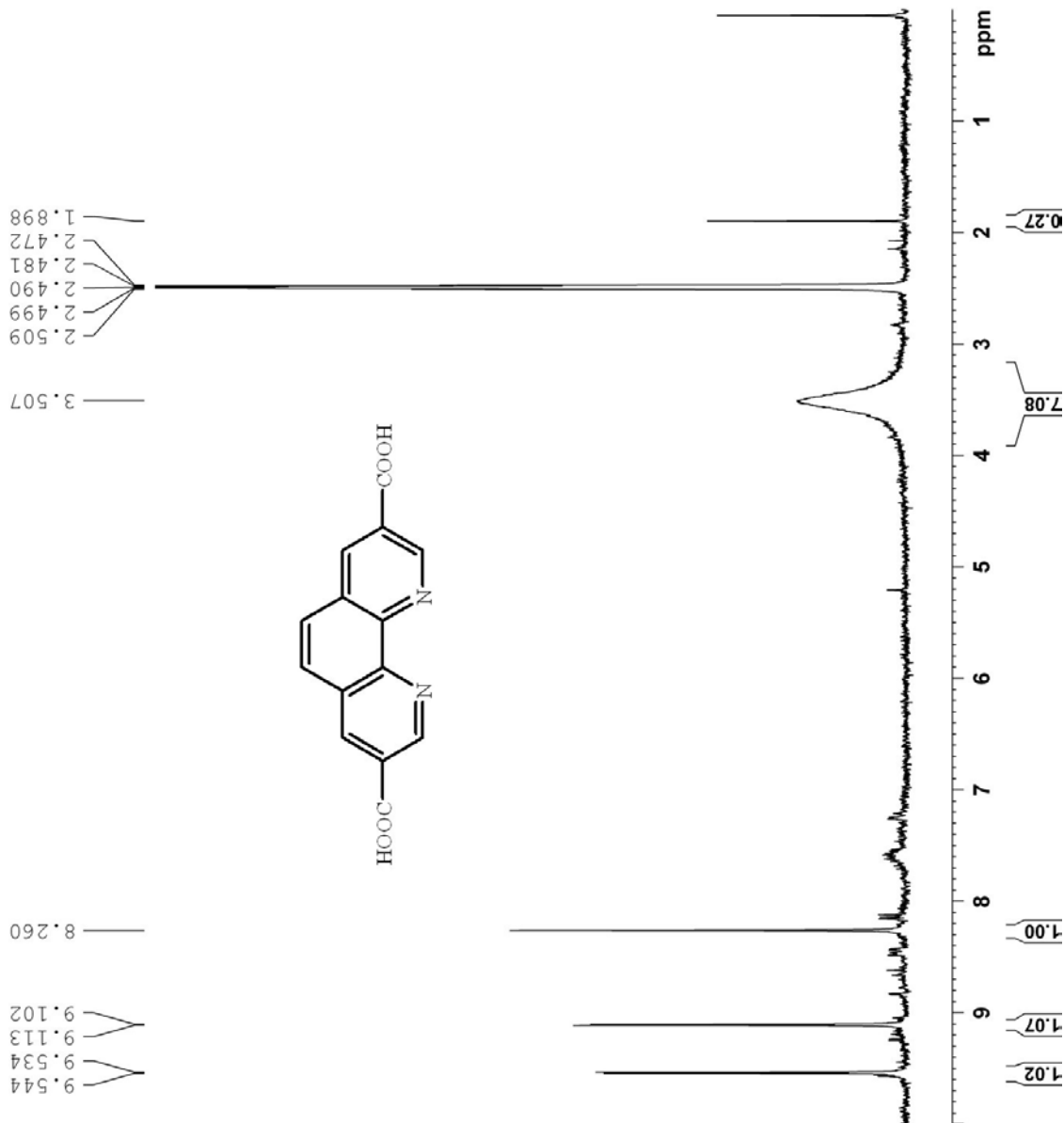
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz

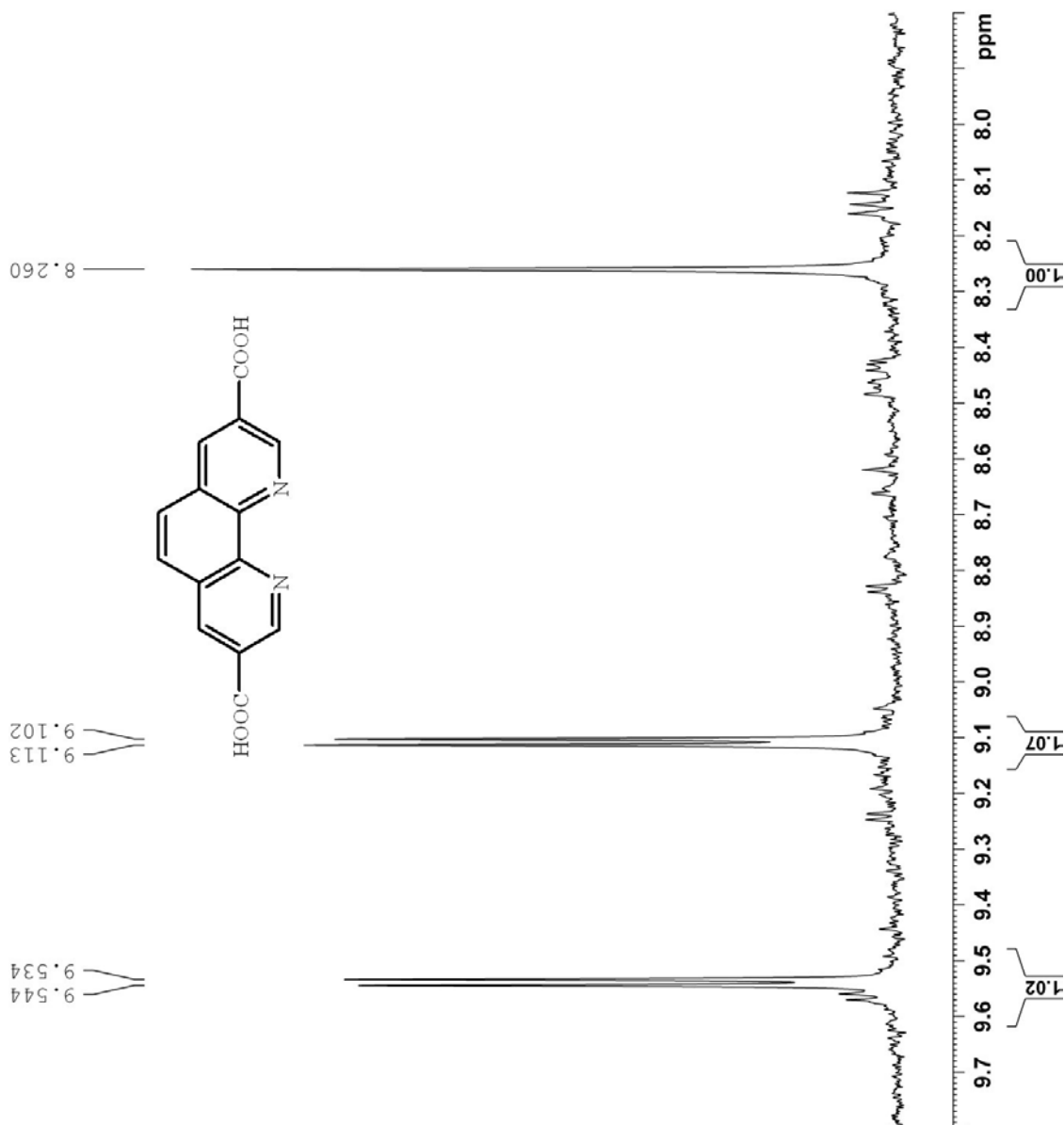
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300125 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00











Current Data Parameters
 NAME sj0483a
 EXPNO 83
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20050318
 Time 11.22
 INSTRUM DPX200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT DMSO
 NS 32
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 5792.6
 DW 120.800 usec
 DE 10.00 usec
 TE 298.2 K
 DI 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRR 0.01500000 sec

===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz

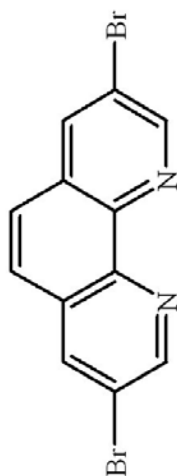
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300071 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

1D NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CY 28.98 cm
 F1P 9.800 ppm
 F1 1961.27 Hz
 F2P 7.800 ppm
 F2 1561.01 Hz
 PENCH 0.10000 ppm/cm
 HZCN 20.01300 Hz/cm

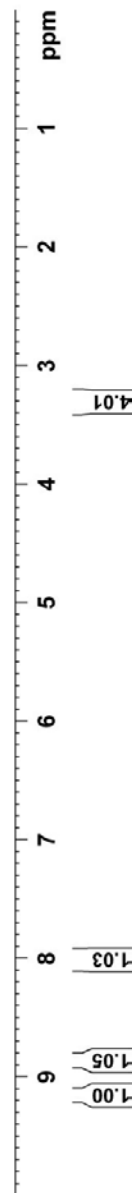
2.472
2.481
2.490
2.499
2.507
3.286
3.309

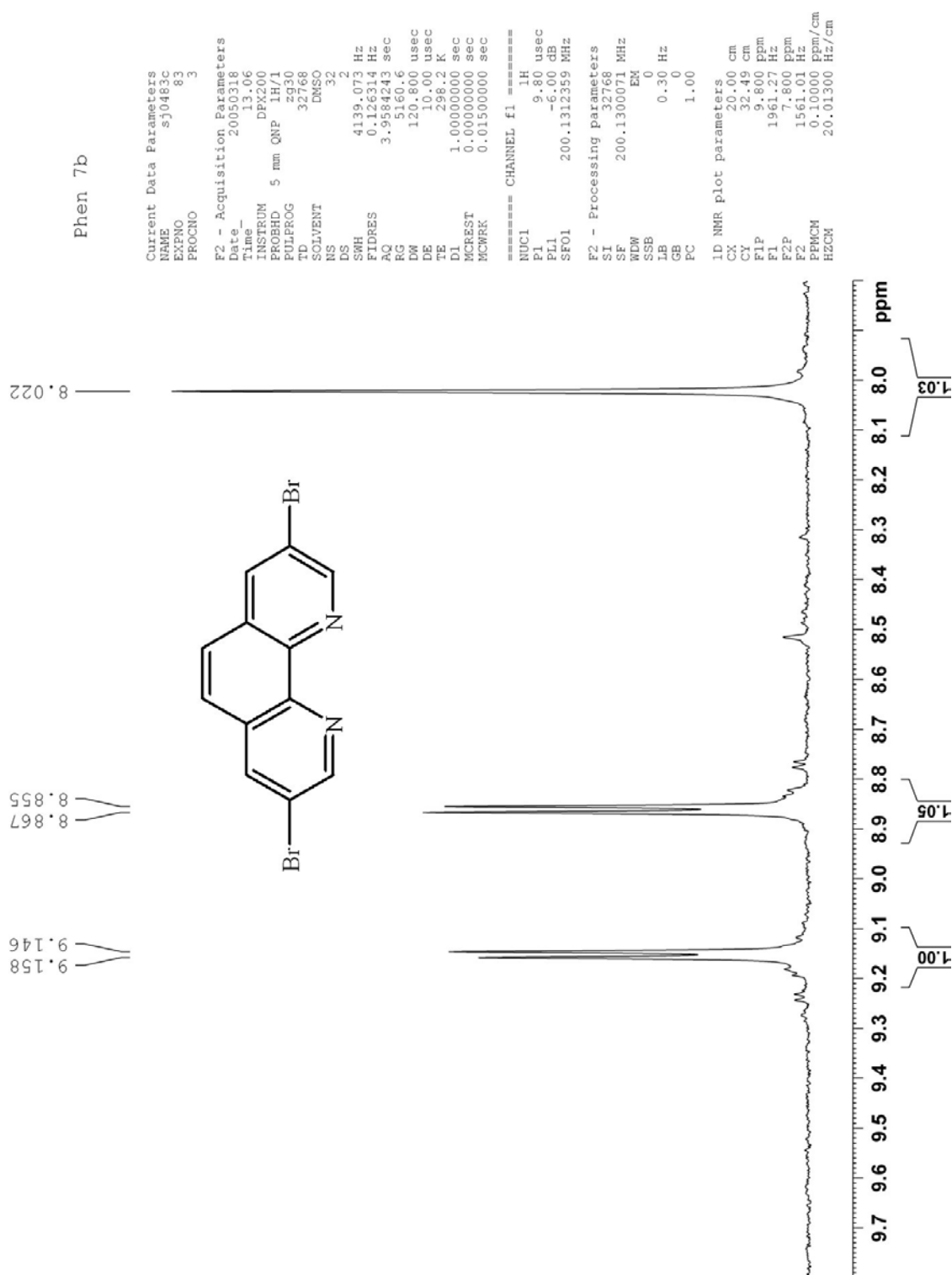
8.022
8.855
8.867
9.146
9.158

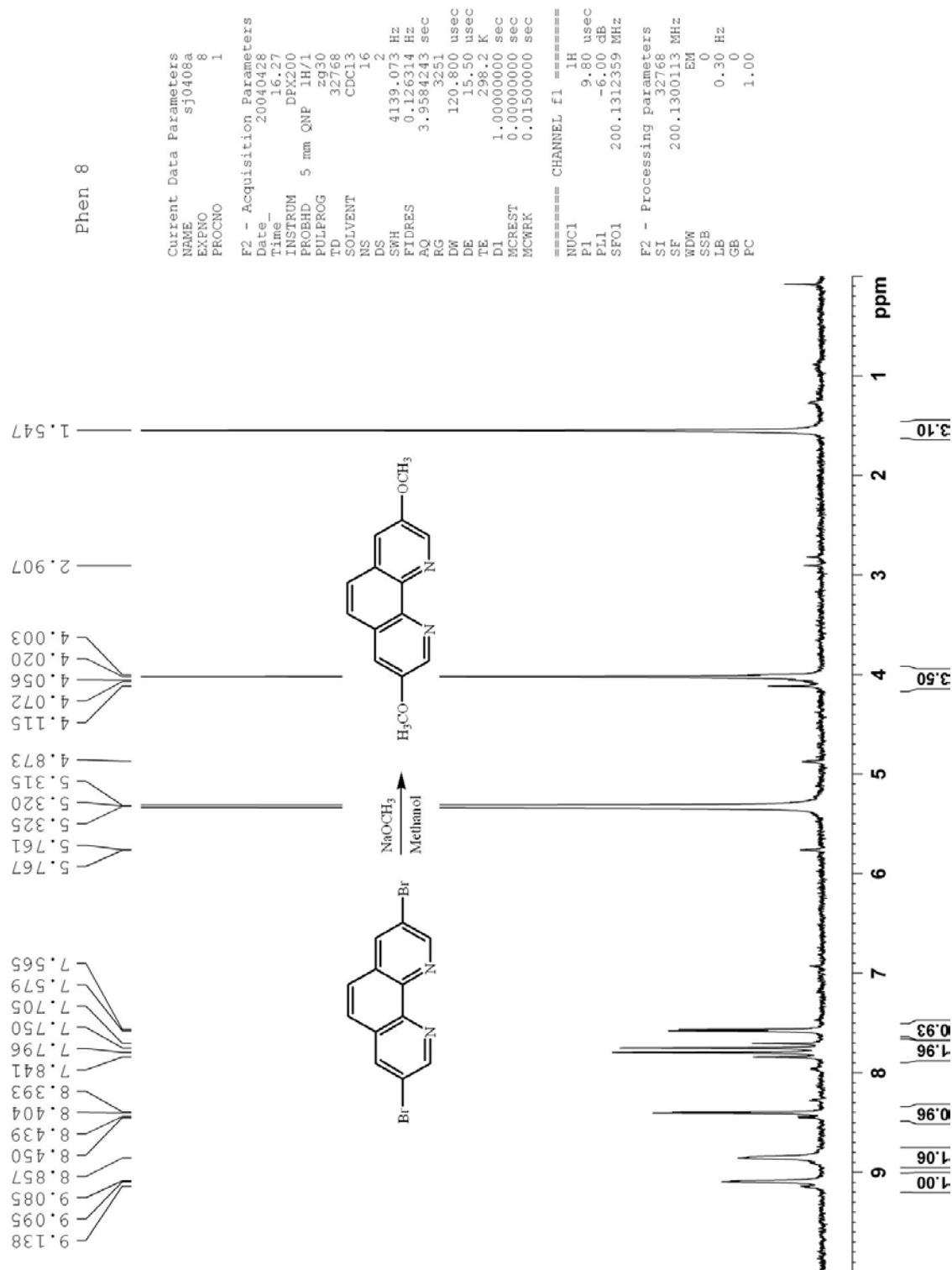
Phen 7a

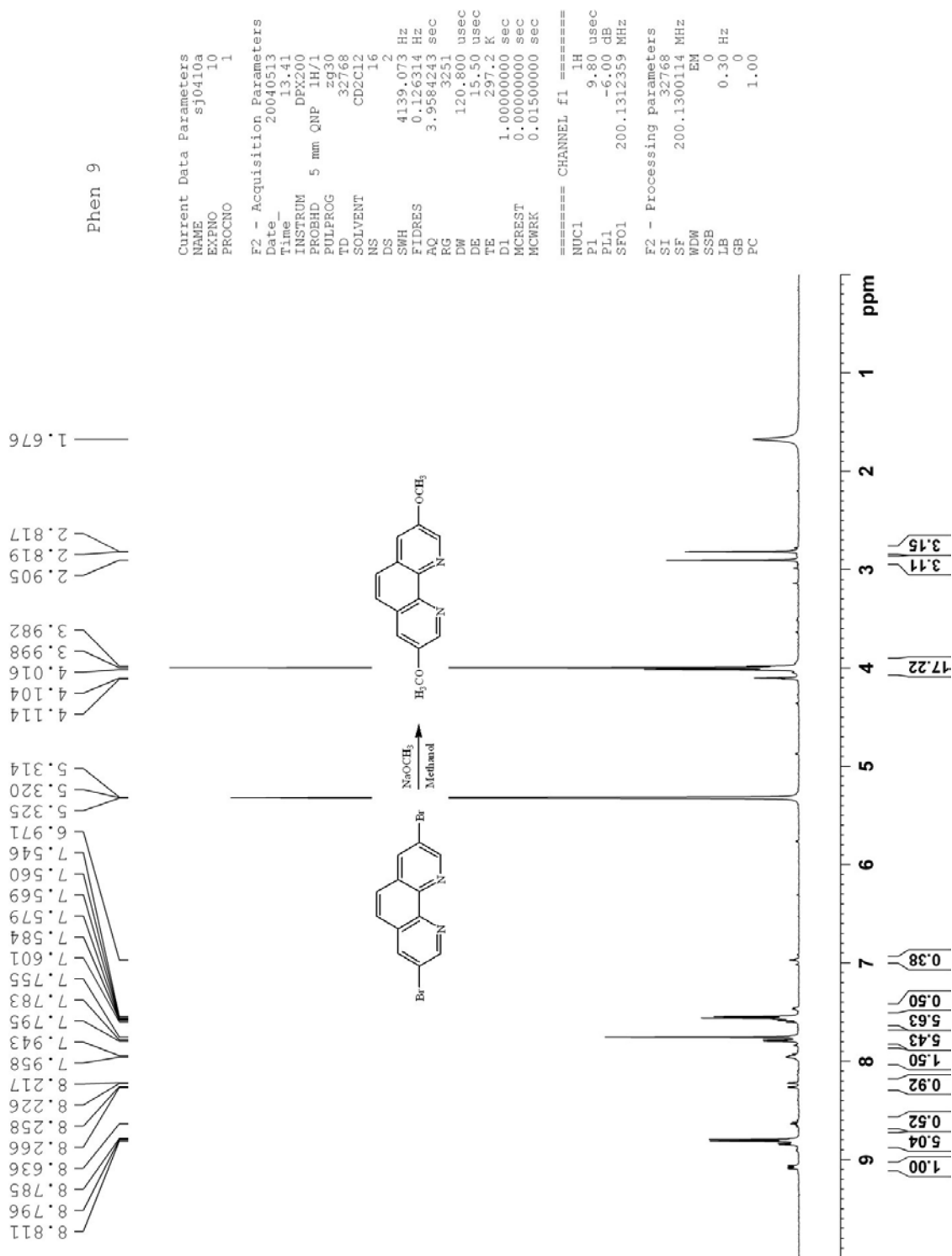


Current Data Parameters
NAME sj0483c
EXPNO 83
PROCNO 3
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20050318
Time_ 13.06
INSTRUM DPX200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT DMSO
NS 32
DS 2
SWH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 5160.6
DW 120.800 usec
DE 10.00 usec
TE 298.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
PI 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300071 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

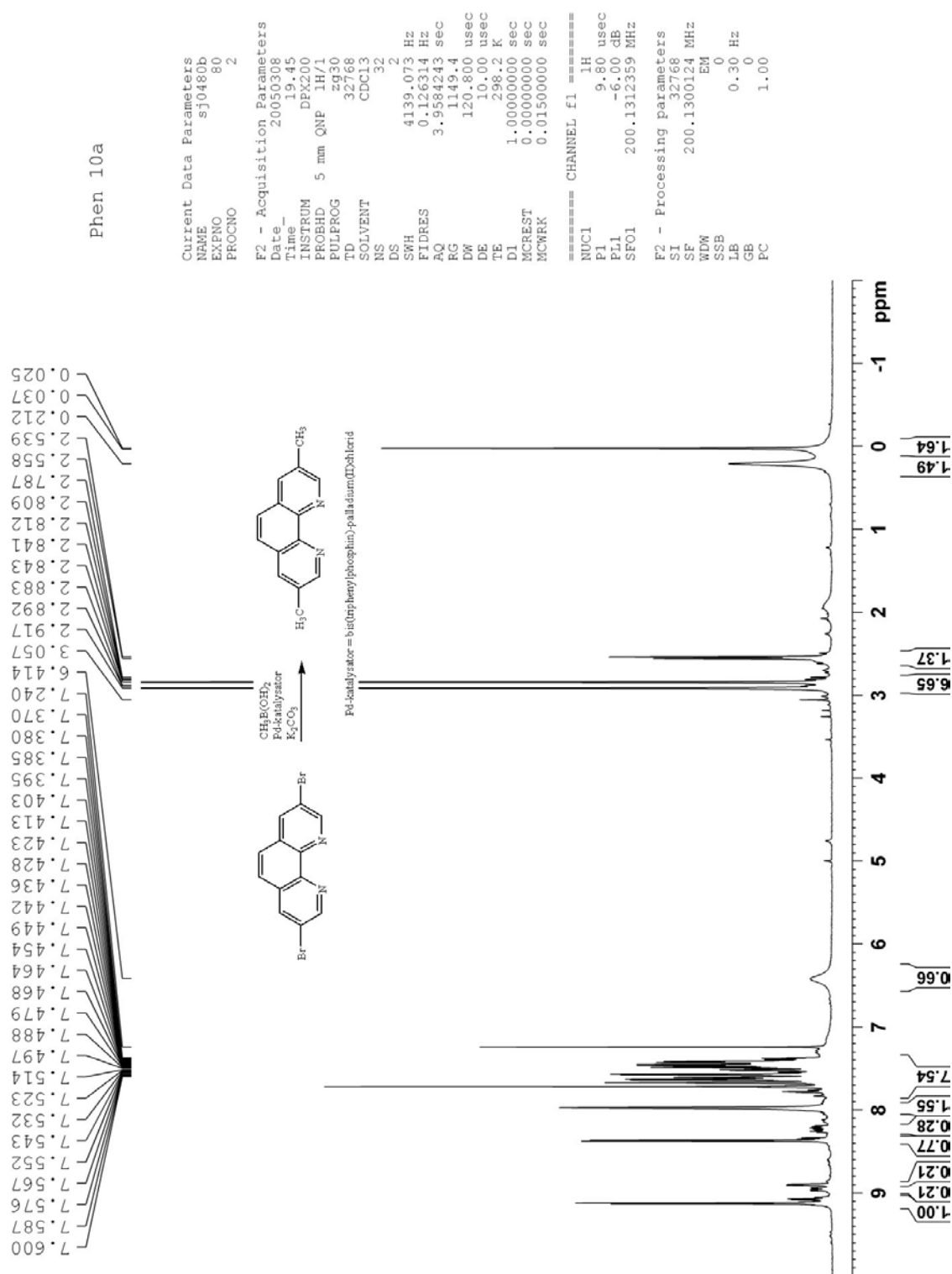


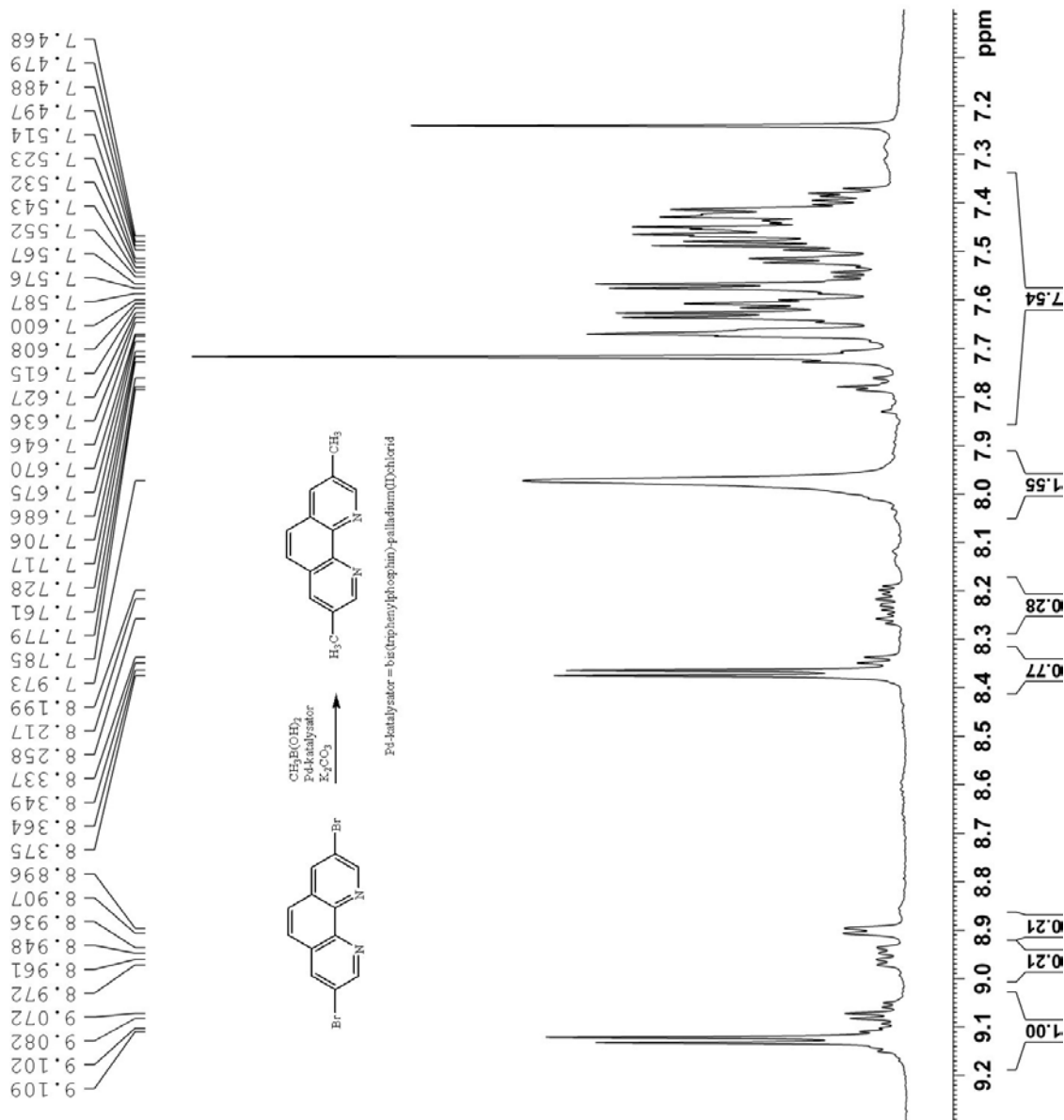


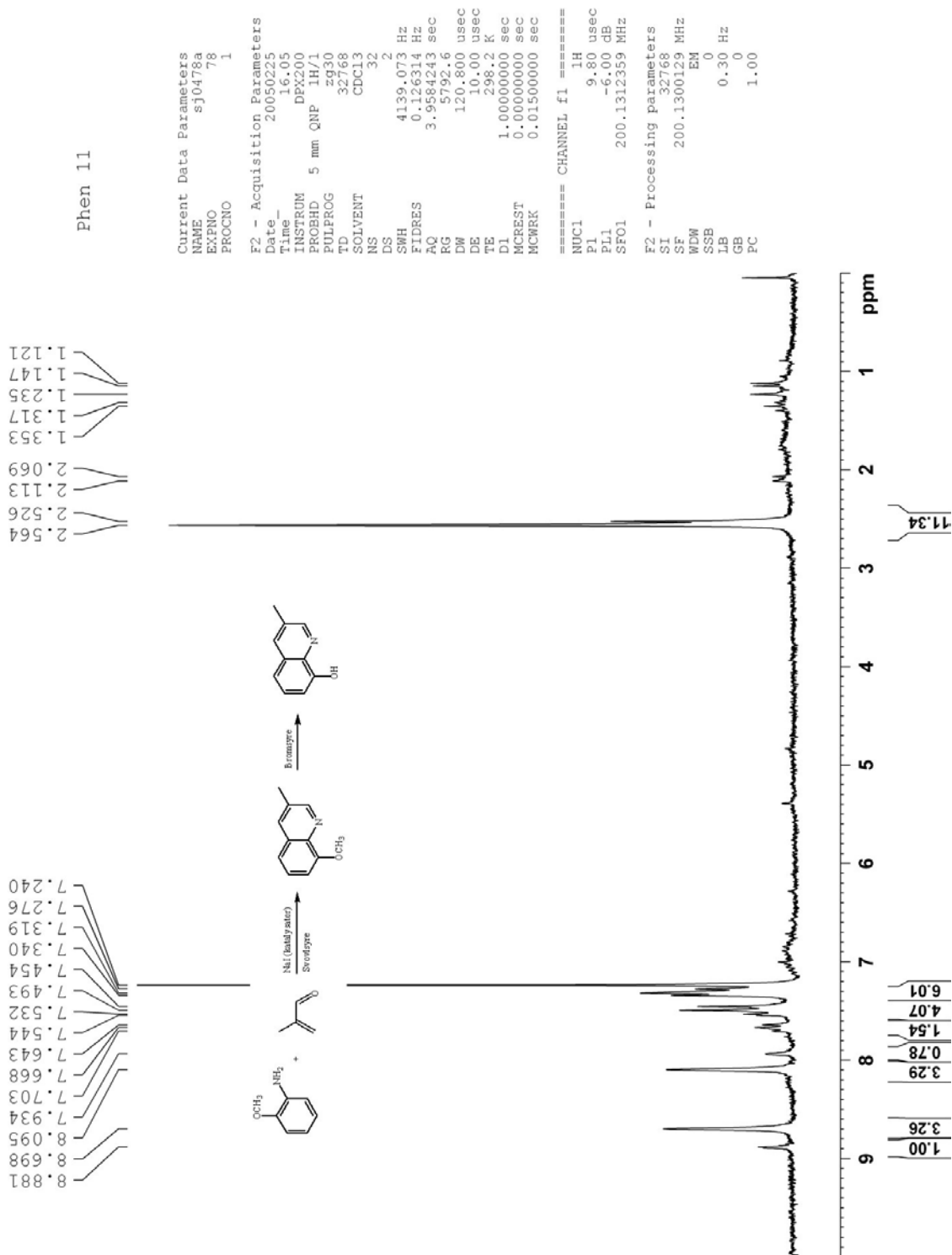


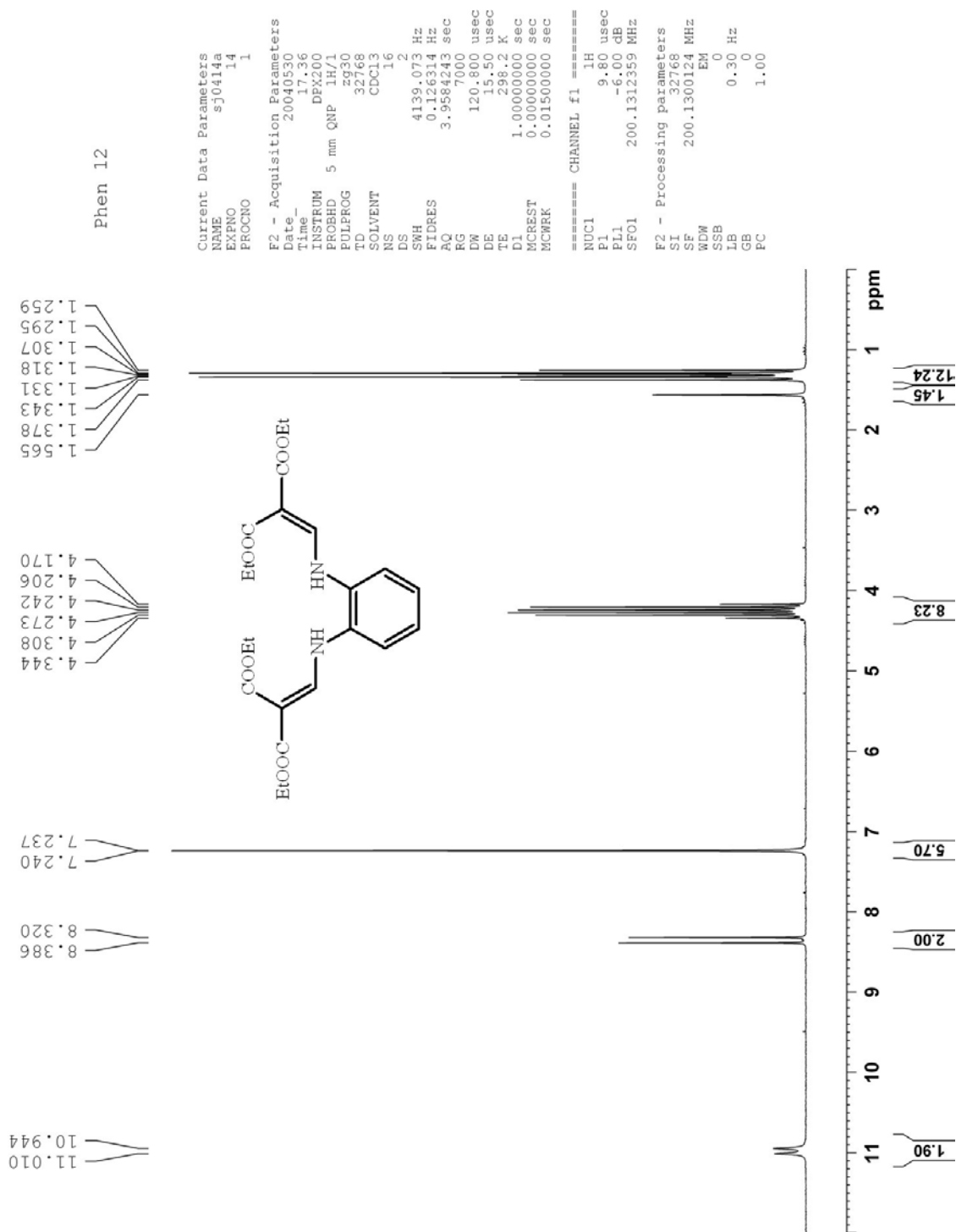


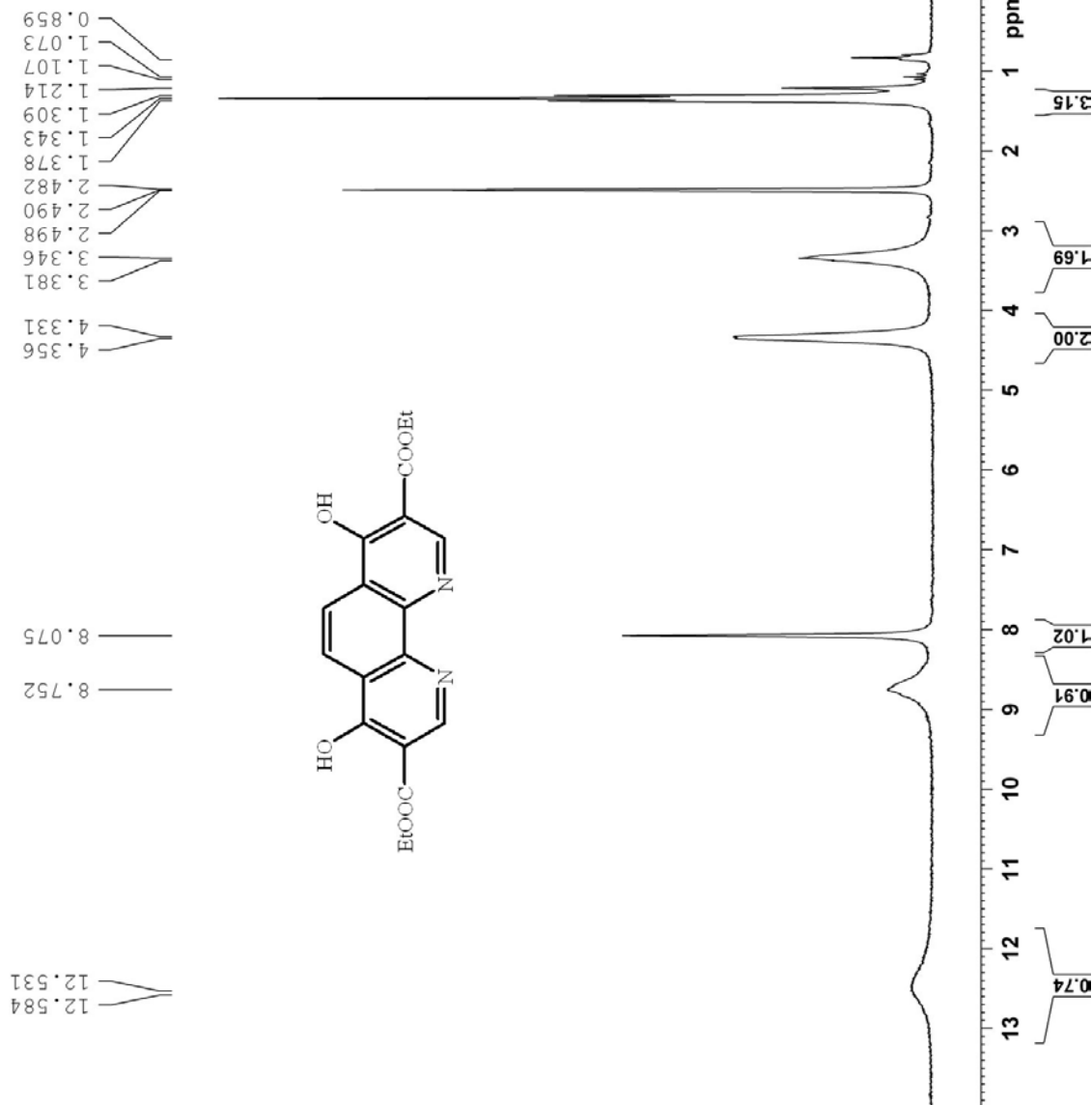
8.811
8.796
8.785
8.636
8.266
8.258
8.226
8.217
7.958
7.943
7.795
7.783
7.755
7.601
7.584
7.579
7.569
7.560
7.546
6.971
5.325
5.320
5.314
4.114
4.104
4.016
3.998
3.982
2.905
2.819
2.817
1.676

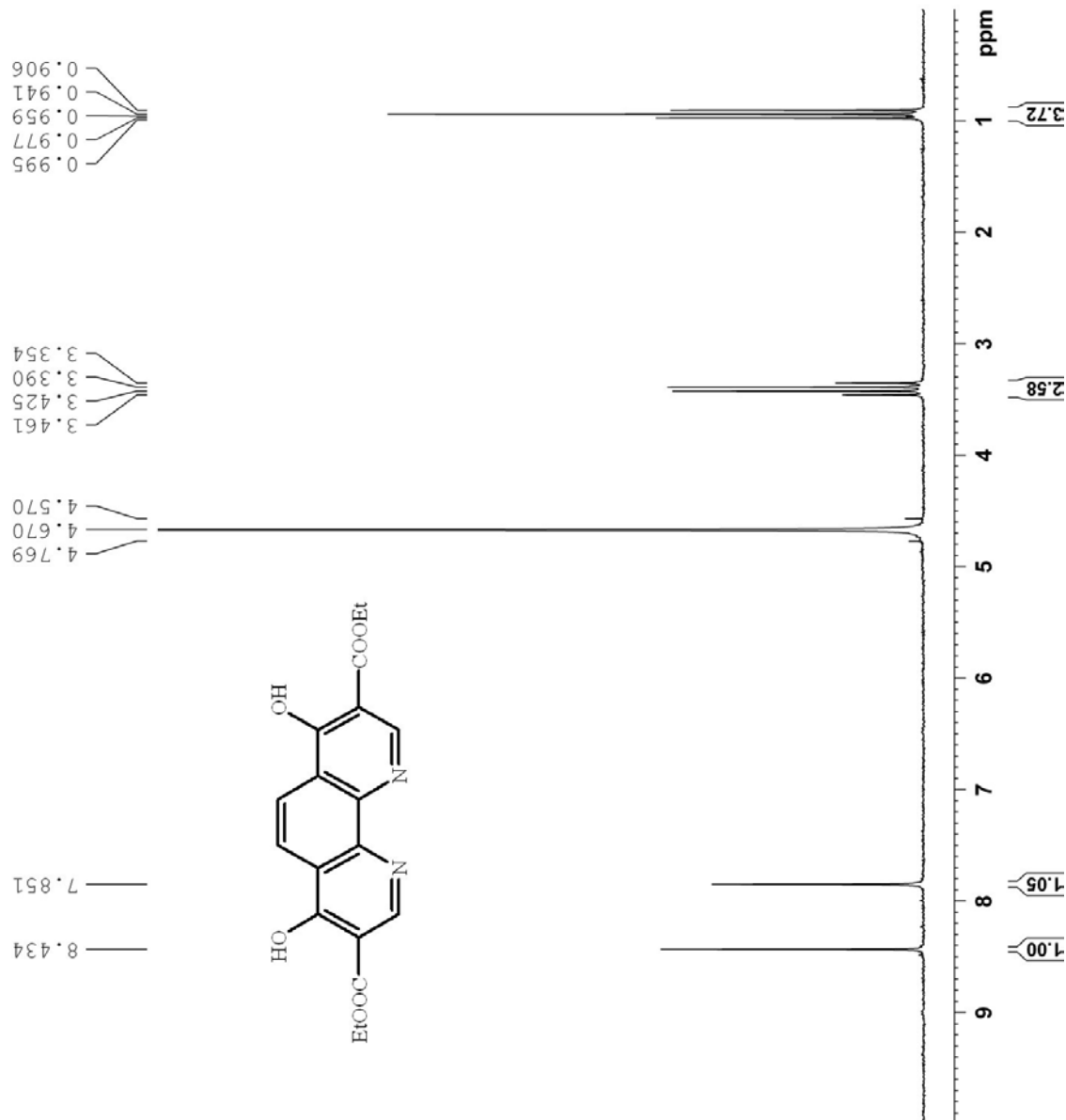






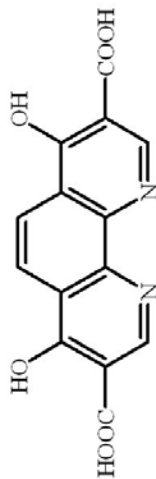






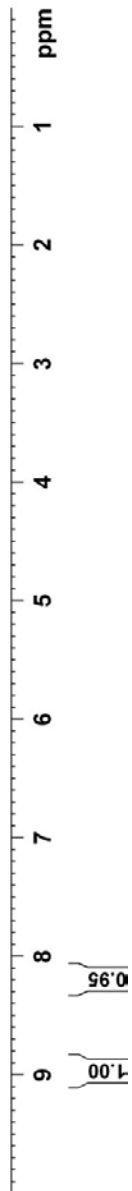
2.507
2.499
2.490
2.481

8.963
8.192



Phen 15

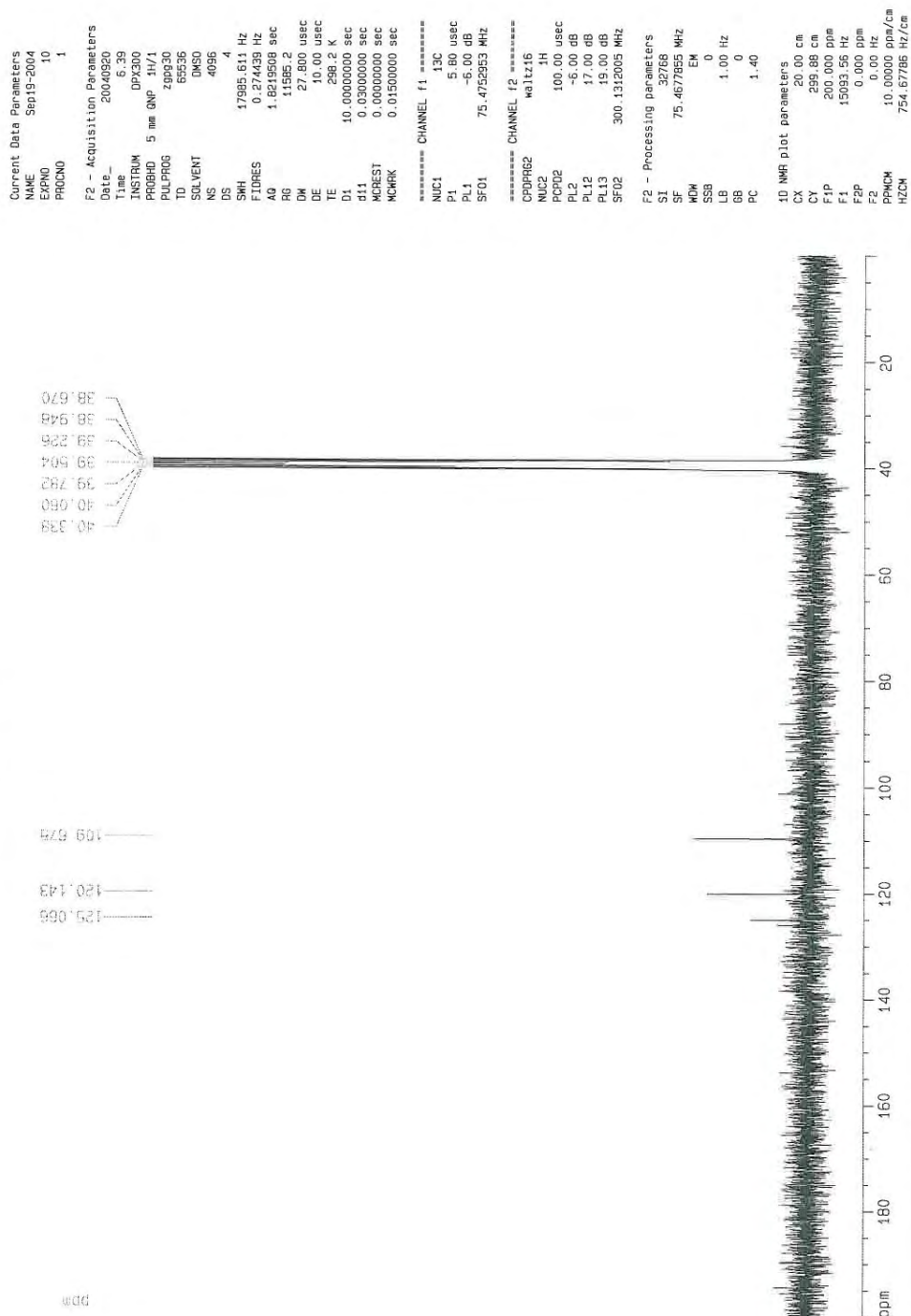
Current Data Parameters
NAME sj0416c
EXPNO 16
PROCNO 3
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20040616
Time_ 16.08
INSTRUM DPX200
PROBHD 5 mm QNP 1H/1
PULPROG zg30
TD 32768
SOLVENT CDCl3
NS 16
DS 2
SWH 4139.073 Hz
FIDRES 0.126314 Hz
AQ 3.9584243 sec
RG 7500
DW 120.800 usec
DE 18.00 usec
TE 299.2 K
D1 1.00000000 sec
MCREST 0.00000000 sec
MCWRK 0.01500000 sec
===== CHANNEL f1 =====
NUC1 1H
P1 9.80 usec
PL1 -6.00 dB
SFO1 200.1312359 MHz
F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 200.1300071 MHz
WDW EM
SSB 0
LB 0.30 Hz
GB 0
PC 1.00

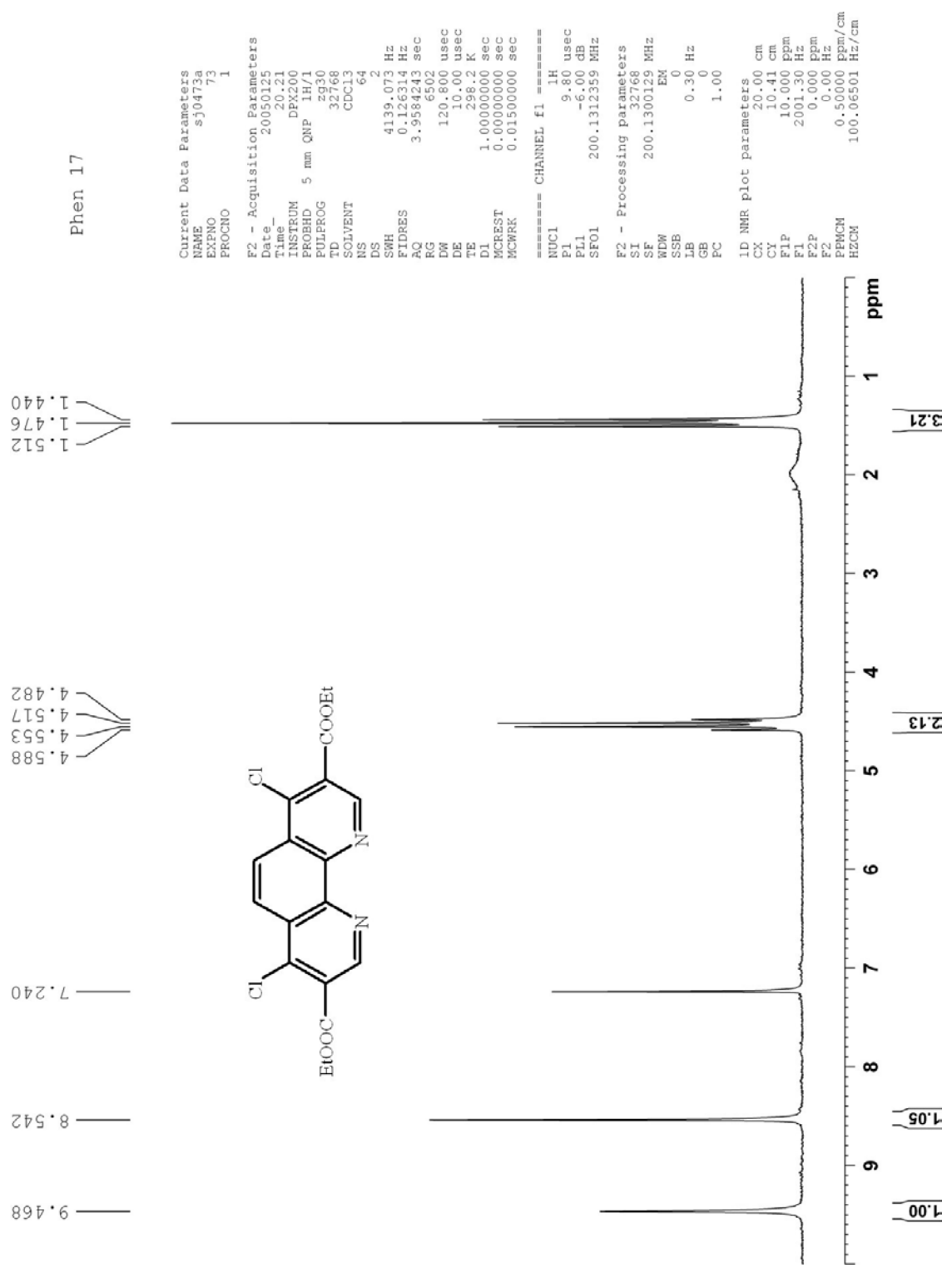


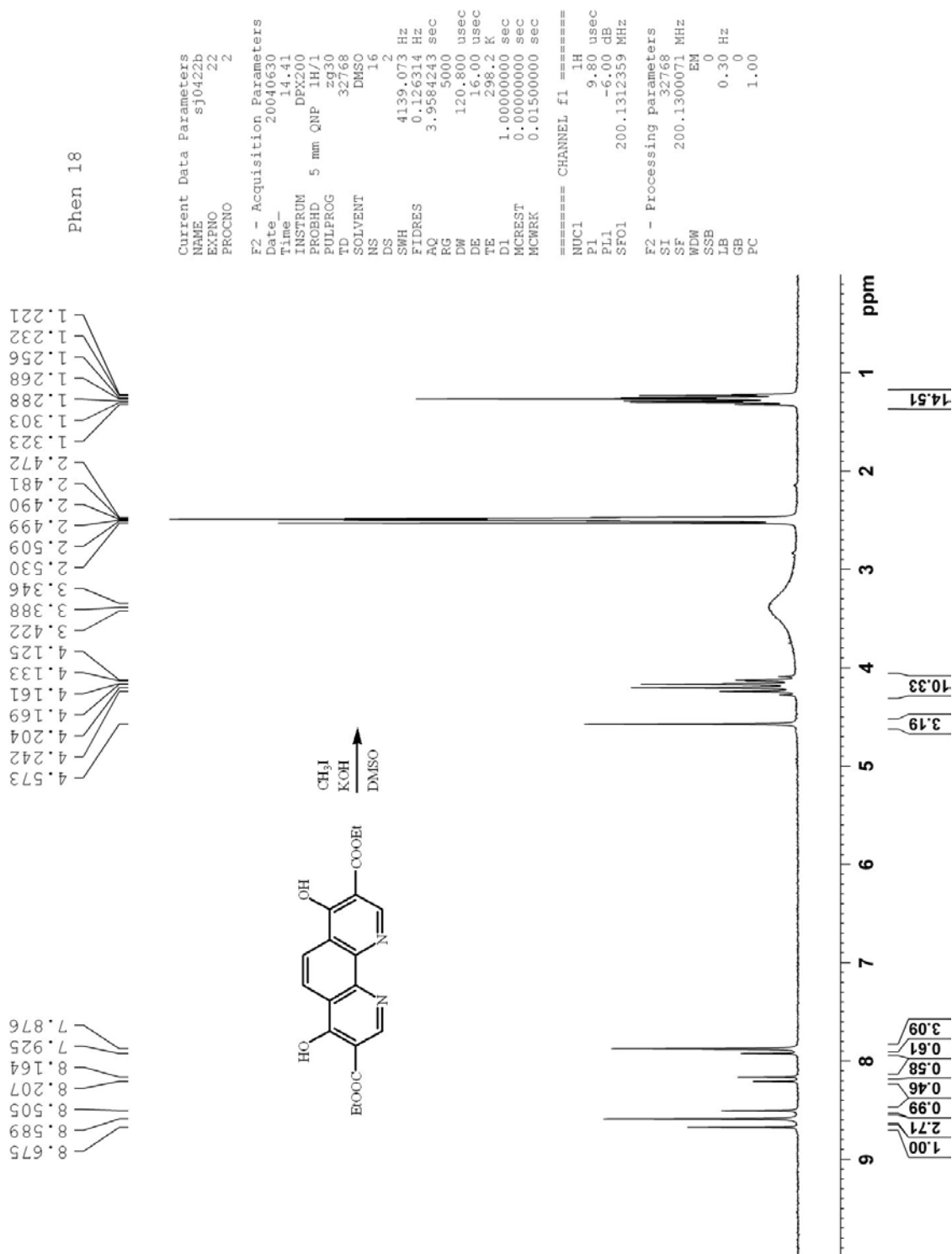
Bilag phen 16

35A

C13CPD DMSO D: (UIO\sorenj) 7



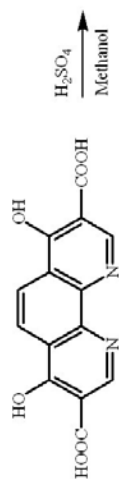




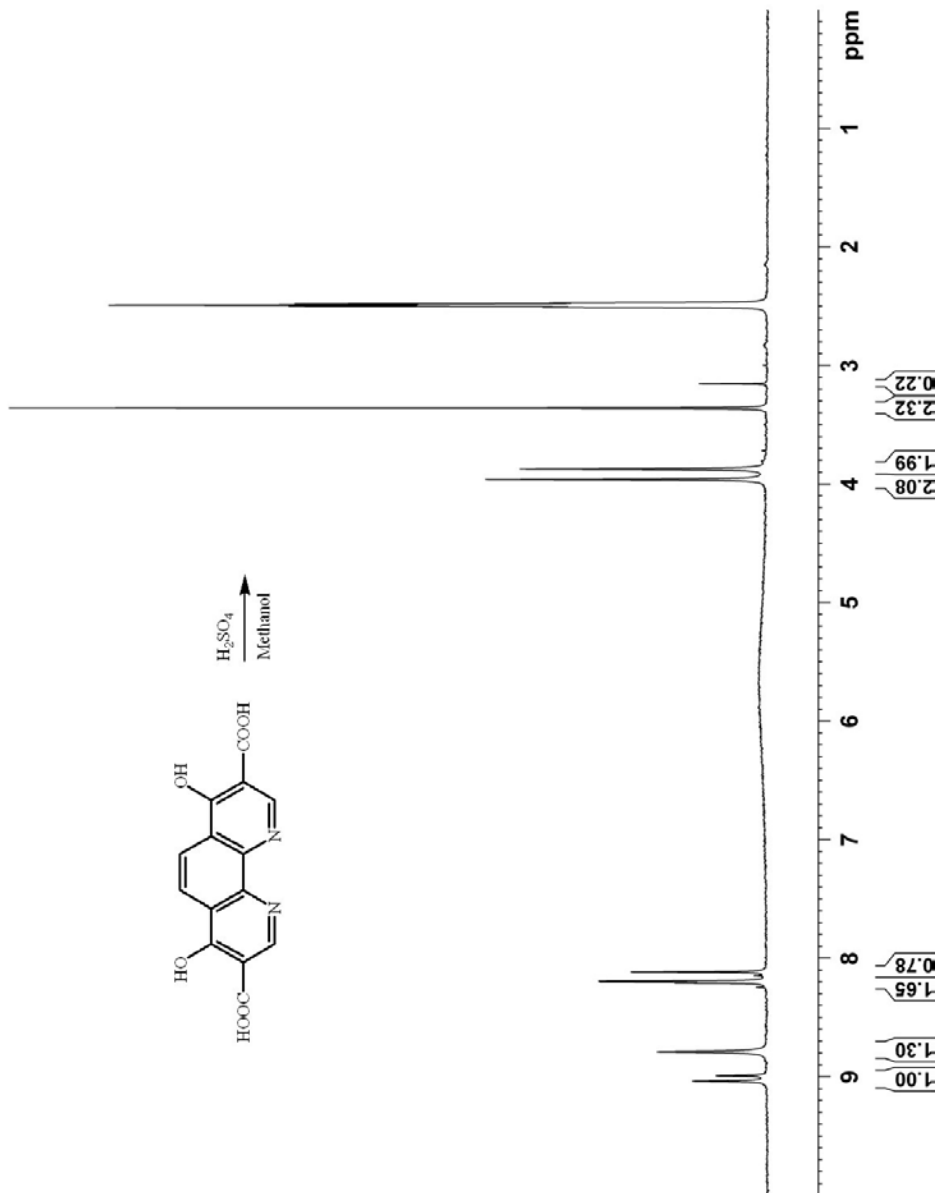
Phen 19

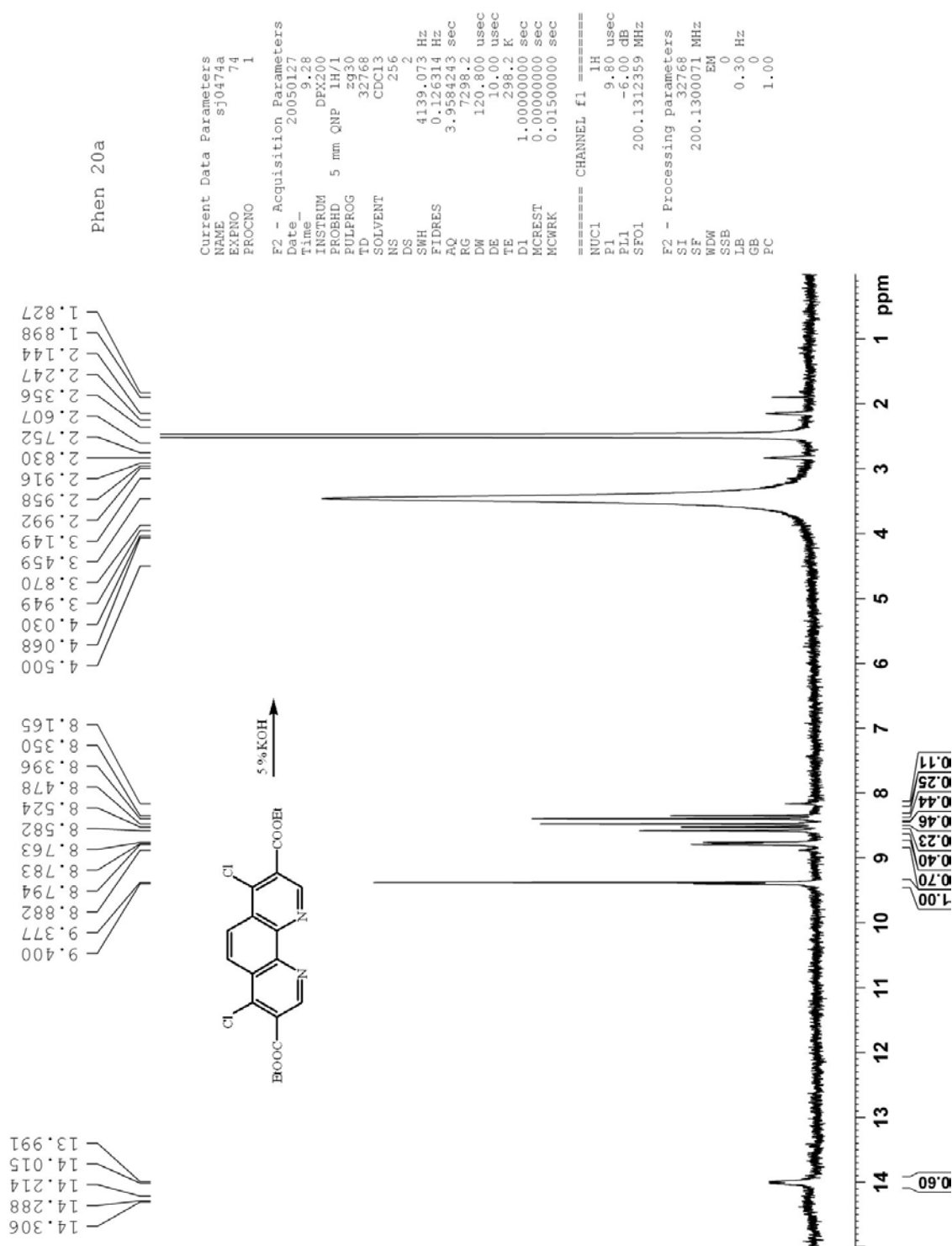
2.508
2.472
3.156
3.962
3.873

9.037
8.992
8.789
8.207
8.199
8.193
8.117

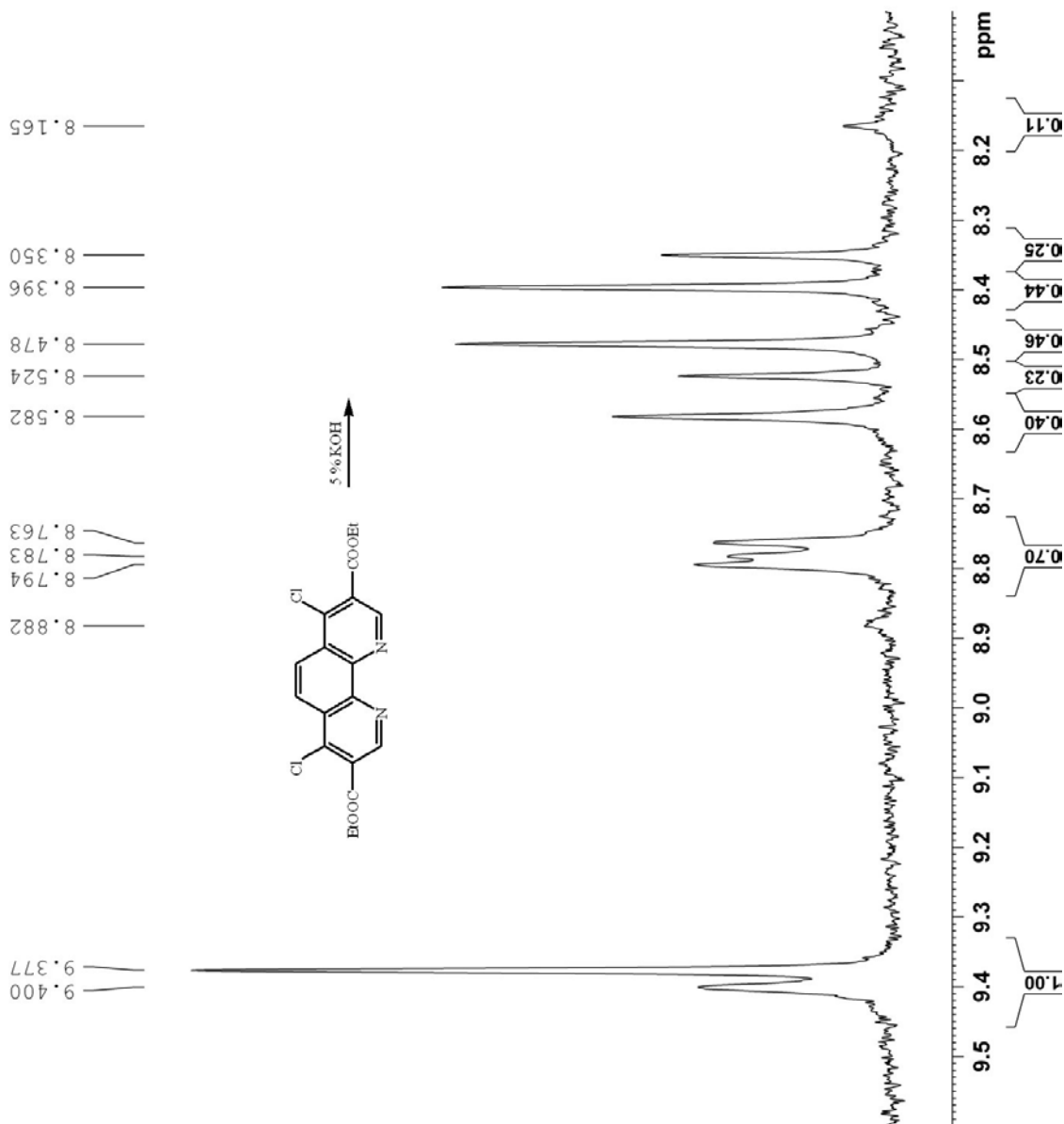


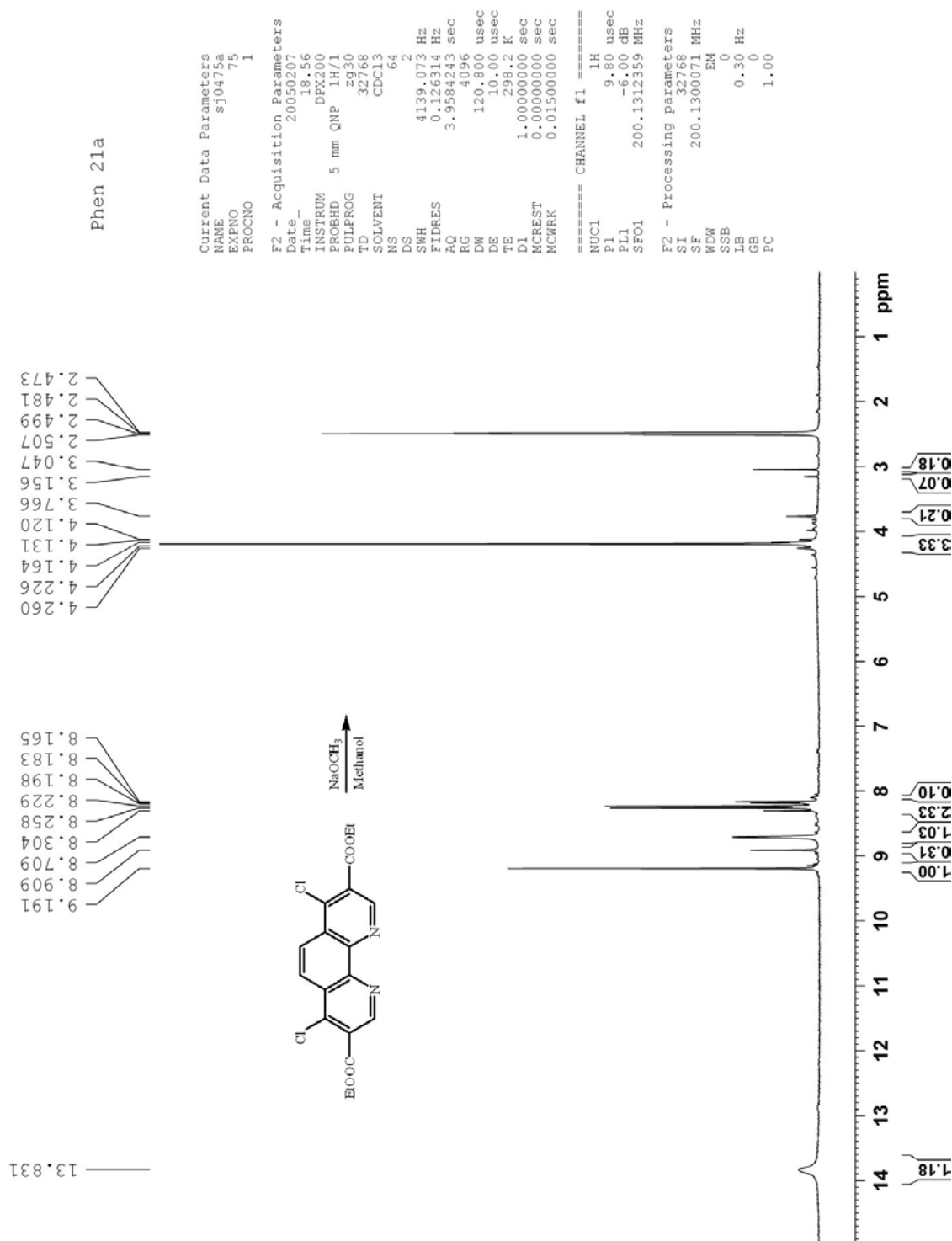
Current Data Parameters
 NAME sj0427a
 EXPNO 27
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20040702
 Time_ 13.35
 INSTRUM DPX200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 6000
 DW 120.800 usec
 DE 16.00 usec
 TE 298.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRK 0.01500000 sec
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300071 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

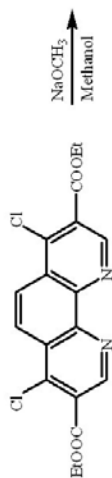




Phen 20b

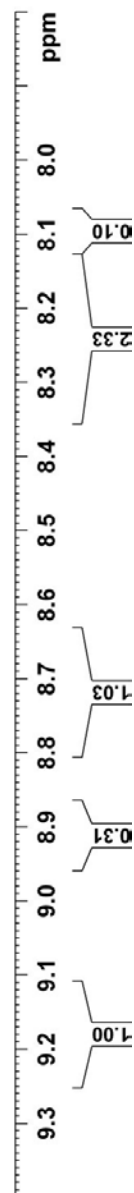


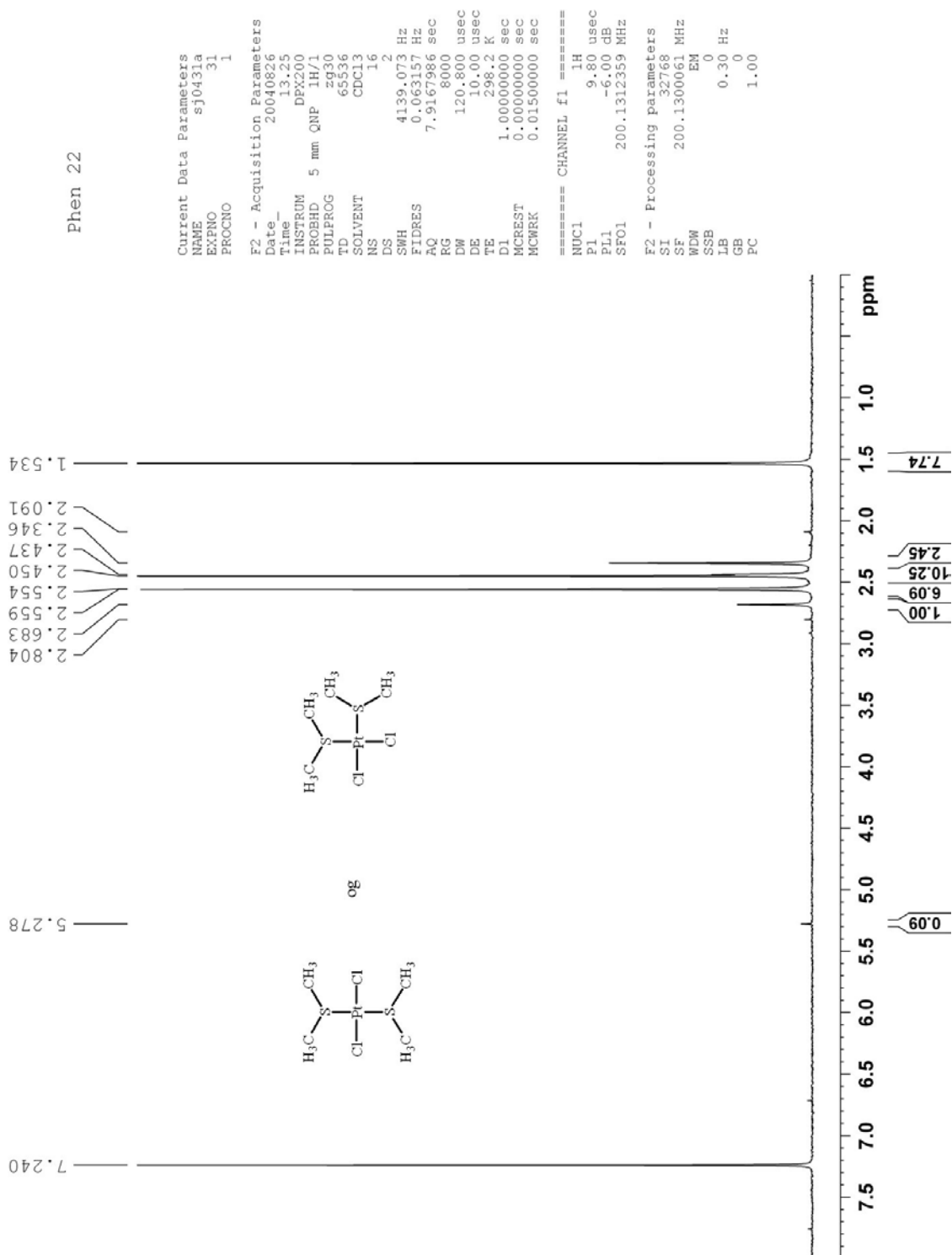




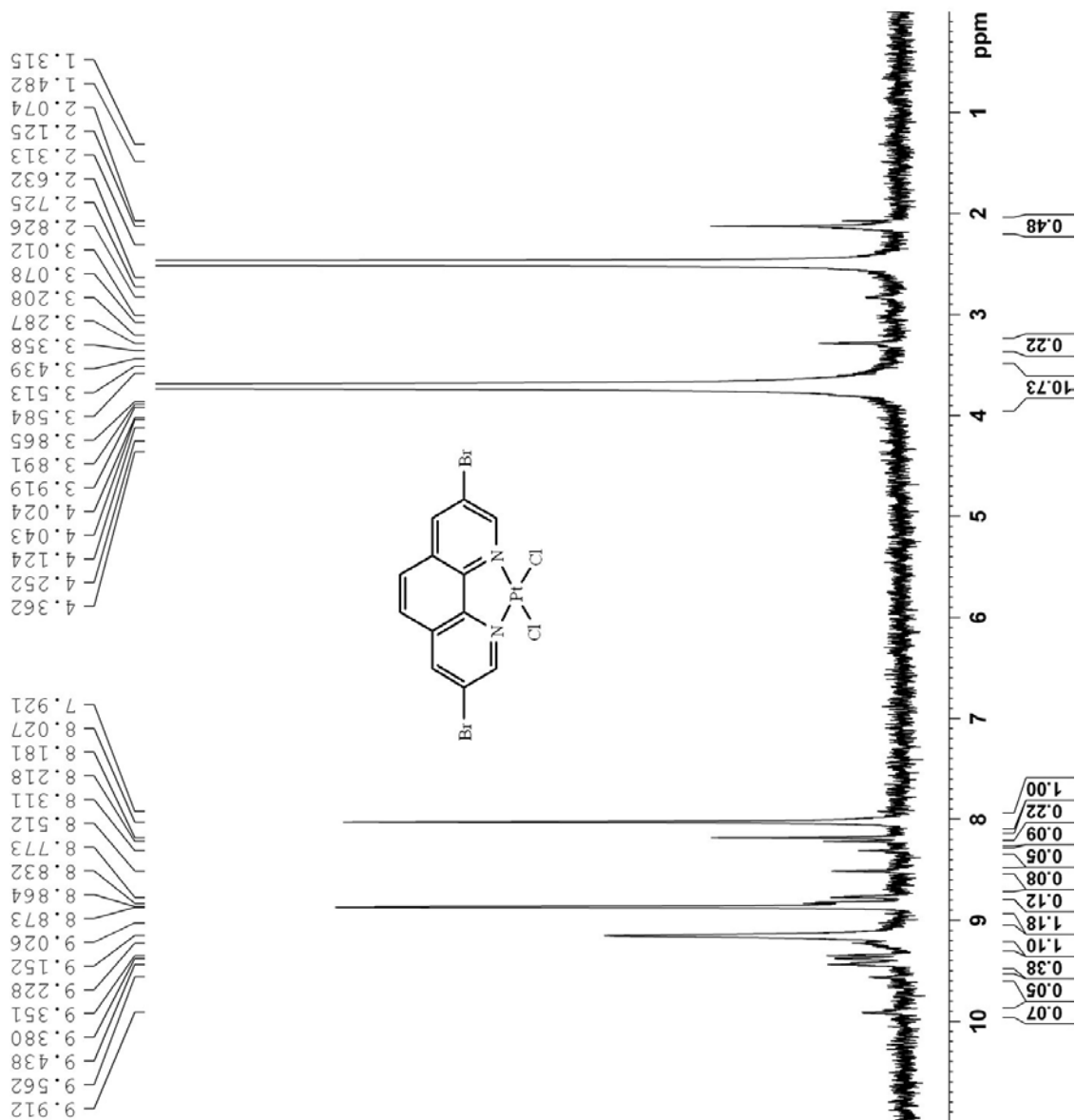
Phen 21b

Current Data Parameters
 NAME sj0475a
 EXPNO 75
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20050207
 Time_ 18.56
 INSTRUM DPX200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 64
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 4096
 DW 120.800 usec
 DE 10.00 usec
 TE 298.2 K
 D1 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRR 0.01500000 sec
 ===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300071 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00





Phen 23



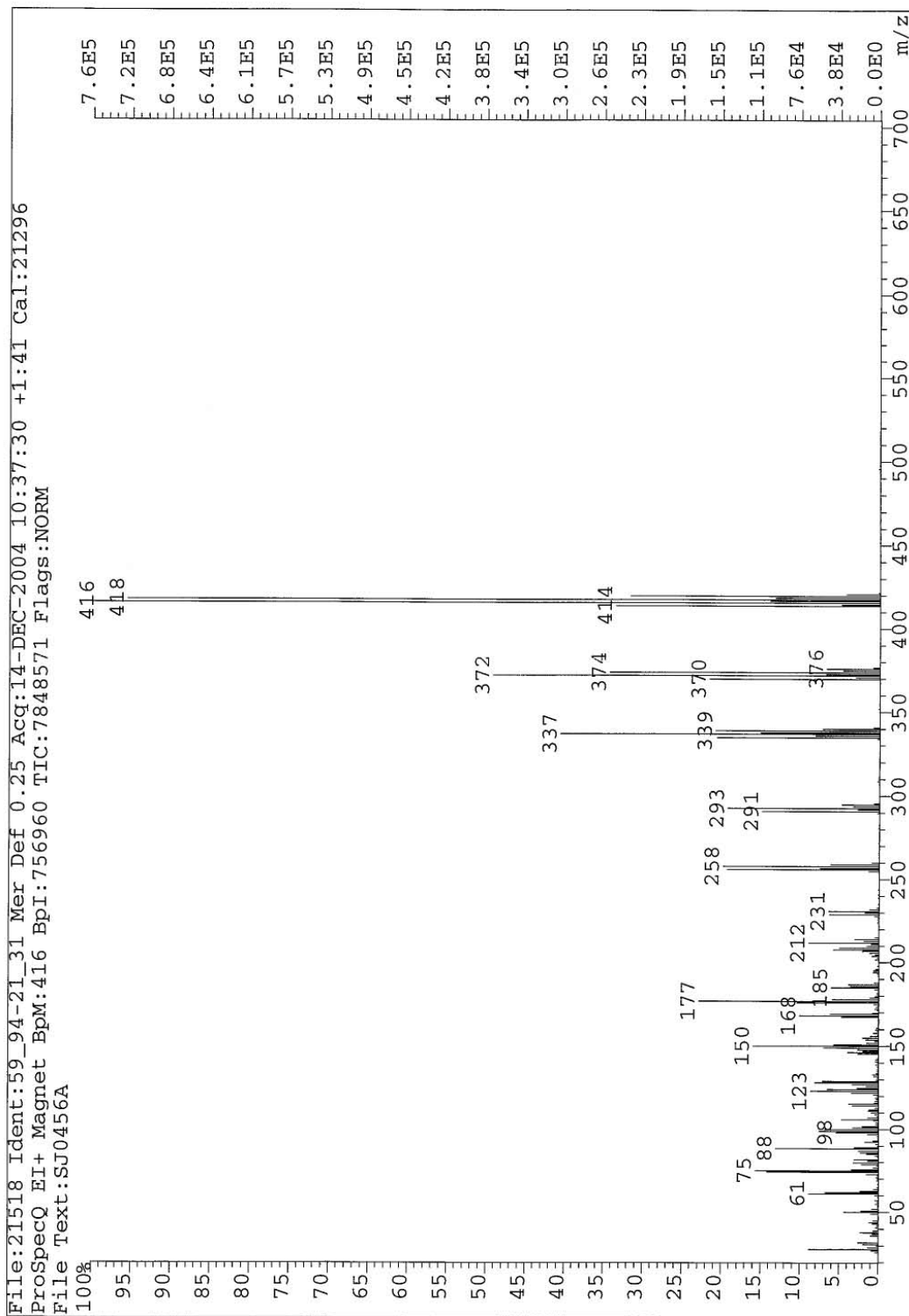
Current Data Parameters
 NAME sj0433a
 EXPNO 43
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20041011
 Time 13.37
 INSTRUM DPX200
 PROBHD 5 mm QNP 1H/1
 PULPROG zg30
 TD 32768
 SOLVENT CDCl3
 NS 16
 DS 2
 SWH 4139.073 Hz
 FIDRES 0.126314 Hz
 AQ 3.9584243 sec
 RG 4597.6
 DW 120.800 usec
 DE 10.00 usec
 TE 298.2 K
 DL 1.00000000 sec
 MCREST 0.00000000 sec
 MCWRR 0.01500000 sec

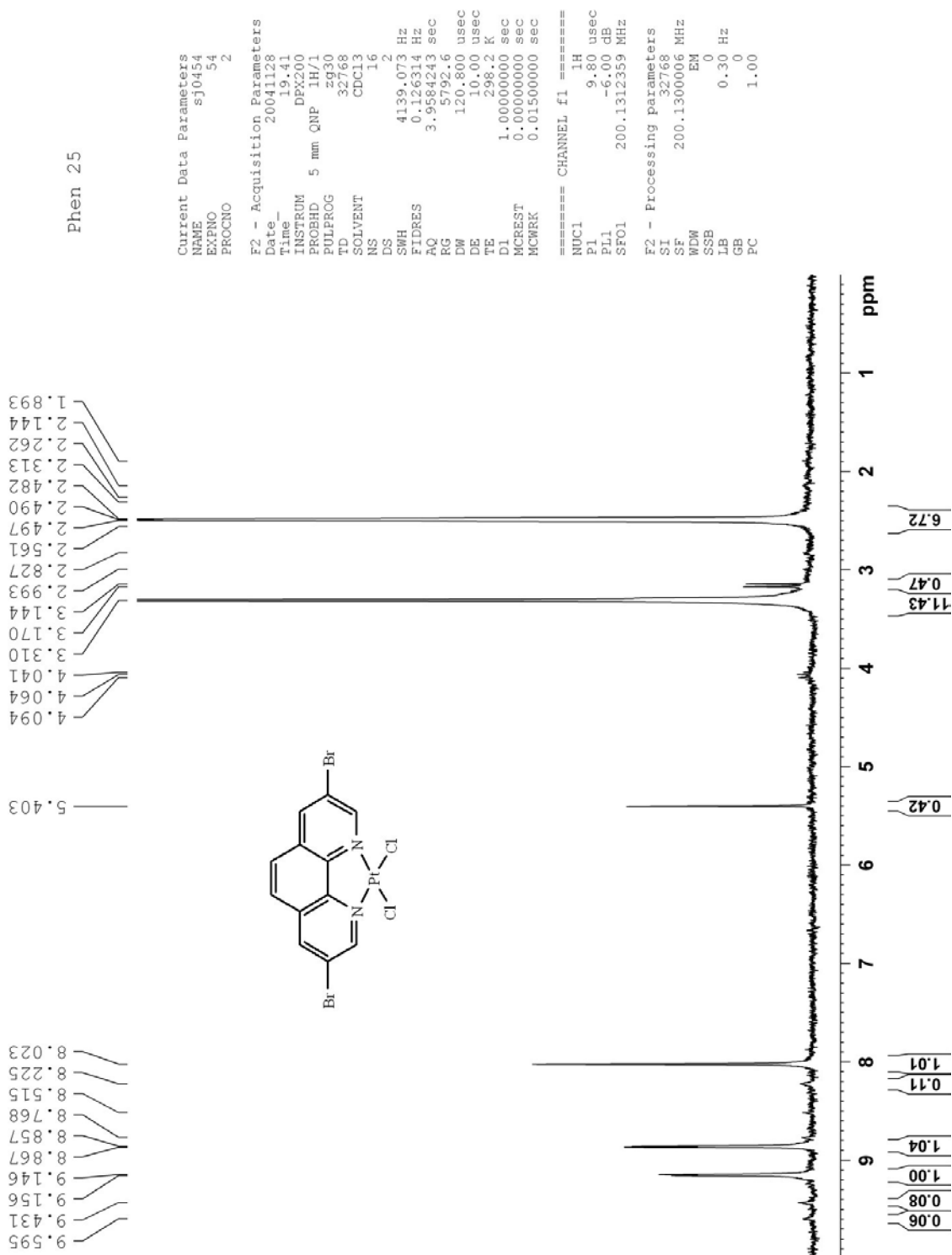
===== CHANNEL f1 =====
 NUC1 1H
 P1 9.80 usec
 PL1 -6.00 dB
 SFO1 200.1312359 MHz

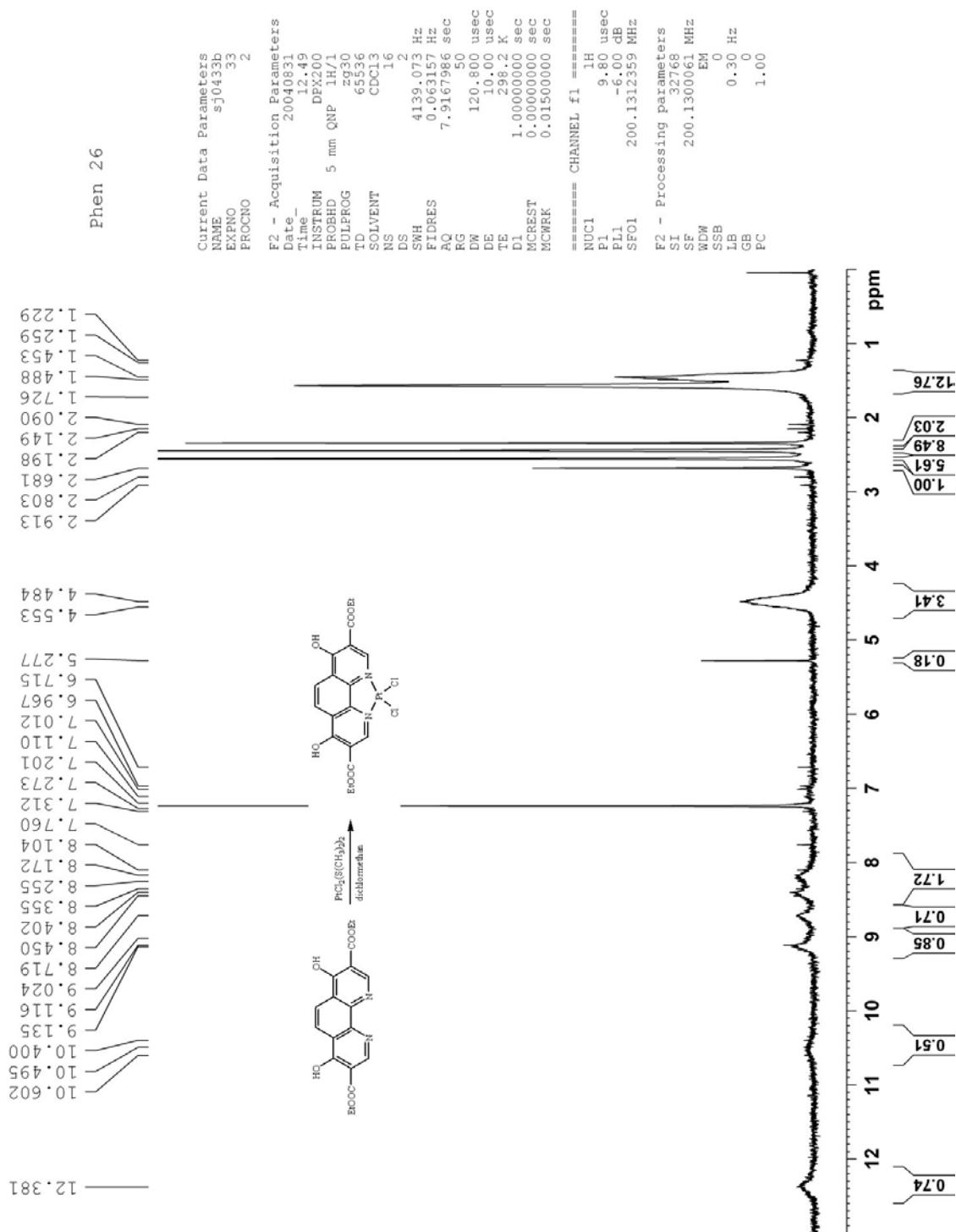
F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 200.1300071 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0
 PC 1.00

Bilag phen 24: 3,8-dibrom-1,10-phenanthrolin platindichlorid komplex, eventuelt ses tribromeret phenanthrolin.

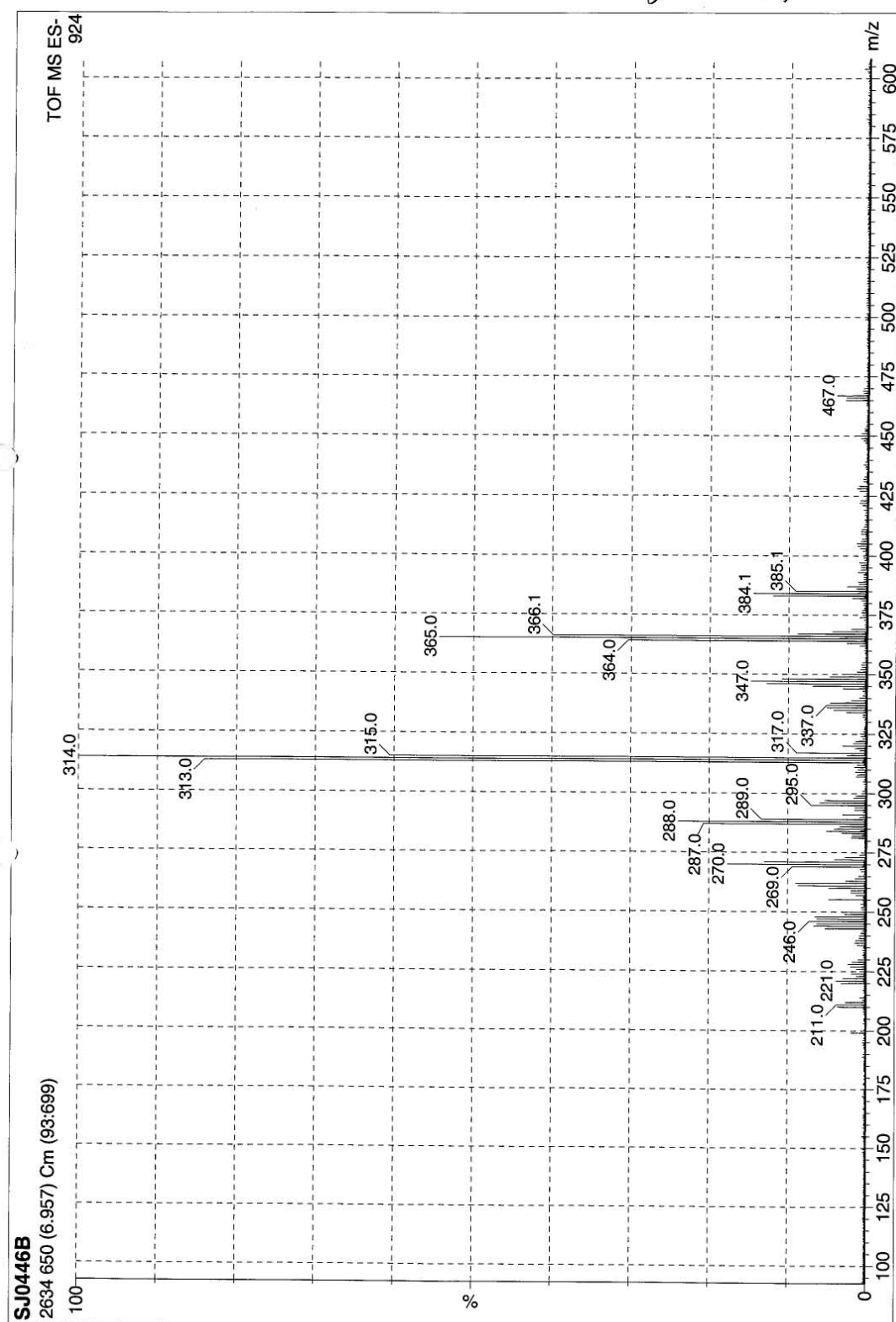


Phen 25

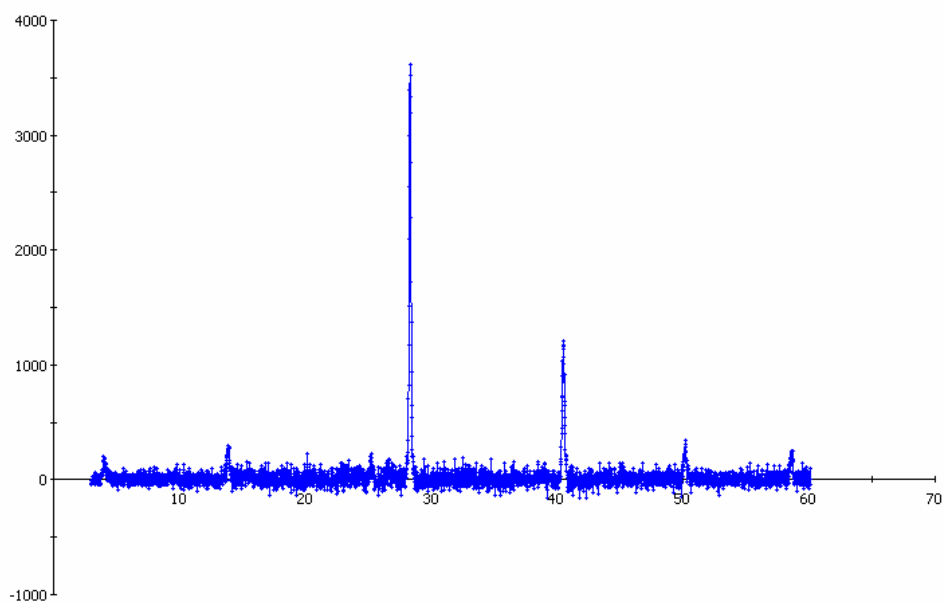




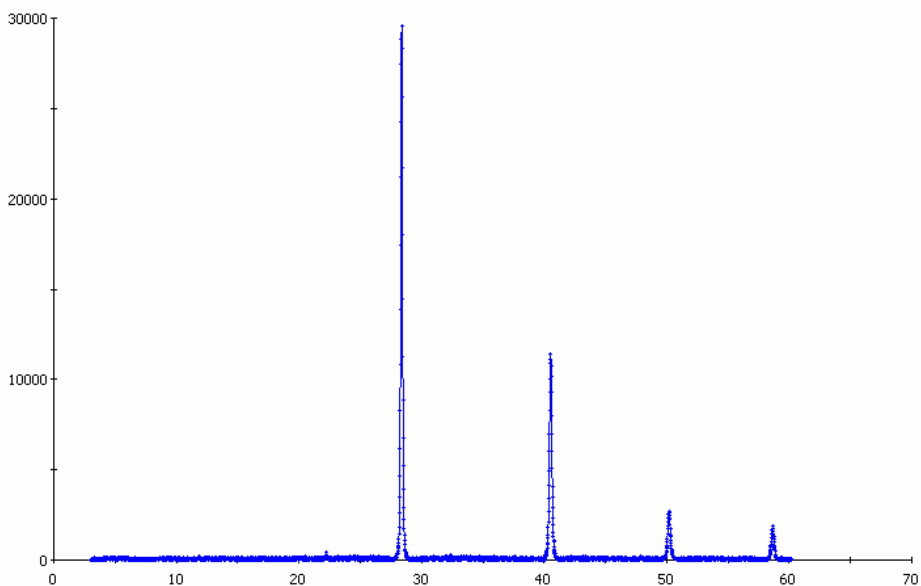
Bilag phen 27: reaction af 4,7-dihydroxy-3,8-dicarbethoxy-1,10-phenanthrolin med kaliumplatin(II)tetrachlorid



Bilag phen 28a: Diffraktogram af produkt fra MOF syntese med 3,8-dicarboxy-4,7-dihydroxy-1,10-phenanthrolin, Yttriumnitrat og kaliumplatin(II)tetrachlorid i DMF



Bilag phen 28b: Diffraktogram af kaliumchlorid



Samlet referenceliste

Tidsskrifter

- 1 Moonhyun Oh *et al.*, Acc. Chem. Res., **2004**, 37, 1
- 2 Susumu Kitagawa *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, 43, 2334
- 3 J. C. Carey *et al.*, Aust. J. Chem., **1968**, 21, 207
- 4 Tetsushi Ohmura *et al.*, Bull. Chem. Soc. Jpn., **2003**, 1387
- 5 Yutaka Saitoh *et al.*, Can. J. Chem. **1997**, 75, 1336
- 6 Gerard Ferey, Chem. Mater., **2001**, 13, 3084
- 7 Hideki Amii *et al.*; Chem. comm. **2003**, 1752-1753
- 8 Fokke Venema *et al.*, Chem. Eur. J. **1998**, 4, 11, 2237
- 9 Stuart L. James, Chem. Soc. Rev., **2003**, 32, 276
- 10 Christoph Jaiak, Dalton trans., **2003**, s 2781
- 11 Brian P. Buffin *et al.*; Inorg. Chem. Comm. **2003**, 6, 680-684
- 12 Ashraful Islam *et al.*, Inorg. Chem. **2001**, 40, 5371
- 13 Geoffrey S. Hill *et al.* Inorg. Synt., **1998**, 32, 149
- 14 Henry Gilman *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **1941**, 63, 1553
- 15 H. R. Snyder *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 1320
- 16 F. H. Case; J. Am. Chem. Soc., **1946**, 68, 2574
- 17 F. H. Case, J. Am. Chem. Soc., **1948**, 70, 3994
- 18 Johansson *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **1999**, 121, 1974-1975
- 19 Yaghi *et al.*, J. Am. Chem. Soc., **2000**, 122, 4843
- 20 A. G. Osborne *et al.*, J. Chem. Res. (S), **1989**, s 388
- 21 E. J. V. Conolly, J. Chem. Soc. **1925**, 127, 2083
- 22 A. V. Aksenov *et al.*, J. Chem. Soc. Perkin Trans., **1992**, s 759
- 23 Frank F. Molock *et al.*, J. Het. Chem., **1983**, 20, 681
- 24 W. David McFadyen *et al.*, J. Med. Chem., **1984**, 28, 1113
- 25 Mark H. Norman *et al.*, J. Med. Chem., **2000**, 43, 4288
- 26 Bert Verheyde *et al.*, J. Org. Chem., **2001**, 66, 4062
- 27 A. G. Osborne *et al.*, Magnetic Resonance in Chem., **1989**, 27, 4
- 28 Yaghi *et al.*, Nature, **1999**, 402, 276
- 29 Yaghi *et al.*, Nature, **2004**, 427, 523
- 30 Yaghi *et al.*, Nature, **2003**, 423, 705
- 31 Maria-Jesus Blanco *et al.*, Org. Lett., **2000**, 20, 3051
- 32 George R. Newkome *et al.*, Organomet., **1989**, 8, 2513
- 33 Yaghi *et al.*, Science, **2002**, 295, 469

- 34 Yaghi *et al.*, Science, **2003**, 300, 1127
- 35 Oki *et al.*; Synt. Comm, **1995**, 25(24), 4093
- 36 Christophe Boldron *et al.*, Syn. Lett. **2001**, 10, 1629
- 37 Dimitrios Tzalis *et al.*, Tetra. Lett., **1995**, 36, 3489
- 38 Peter Belser *et al.*, Tetra., **1996**, 52, 2937
- 39 Christiane Dietrich-Buchecker *et al.*, Tetra. Lett. **1999**, 40, 3395
- 40 Jacob W. Ciszek *et al.*, Tetra. Lett., **2004**, 45, 1801

Bøger

- 41 Advanced Practical Organic Chemistry, M. Casey, J. Leonard, B. Lygo, G. Procter; **1990**, ISBN: 0-216-9796-x
- 42 Heterocyclic Chemistry 4. ed, J. A. Joule and K. Mills, **2000**, ISBN: 0-632-05453-0
- 43 Heterogeneous catalysis; Thomas and Thomas, **1997**, ISBN: 3-527-29239-x
- 44 Interpretation of mass spectra 4. ed; MacLafferty and Turecek, **1993**, ISBN: 0-935702-25-3
- 45 Introduction to Spectroscopy 2. ed; Pavia Lampman and Kriz, **1996**, ISBN: 0-03-015248-8
- 46 Introduction to zeolite science and practice 2. ed; Bekkum, Flanigen, Jacobs and Jansen, **2001**, ISBN: 0-444-82421
- 47 Lectures on the Theory of the Nucleus; Sitenko and Tartakovskii, **1975**, ISBN: 0-08-017876-6
- 48 Mass Spectrometry; Georg Hvistendahl, kompendie
- 49 Organometallic Chemistry; Gary O. Spessard and Gary L. Miessler, **1997**, ISBN: 0-13-640178-3
- 50 Perspectives on STRUCTURE AND MECHANISM in Organic Chemistry; Felix A. Carroll, **1998**, ISBN: 0-534-24948-5
- 51 Physical Chemistry 2. ed.; Alberty and Silbey, **1996**, ISBN: 0-471-10428-0
- 52 Purification of Laboratory Chemicals, 2. ed. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego and D. R. Perrin, **1980**, ISBN: 0-08-022961-1
- 53 Solid State Chemistry and its Applications; Anthony R. West, **1984**, ISBN: 0-471-90337-9

WWW referencer

- 54 <http://www.syntheticpages.org/browse.php?&action=1&page=19&id=23>
- 55 <http://www.personal.utulsa.edu/~geoffrey-price/zeolite/mfi.jpg>
- 56 <http://www.kitco.com/>
- 57 http://cwx.prenhall.com/bookbind/pubbooks/hillchem3/medialib/media_portfolio/text_images/CH07/FG07_28.JPG
- 58 <http://www.nature.com/nature/journal/v417/n6888/full/417507a.html>

Universitetsoppgaver

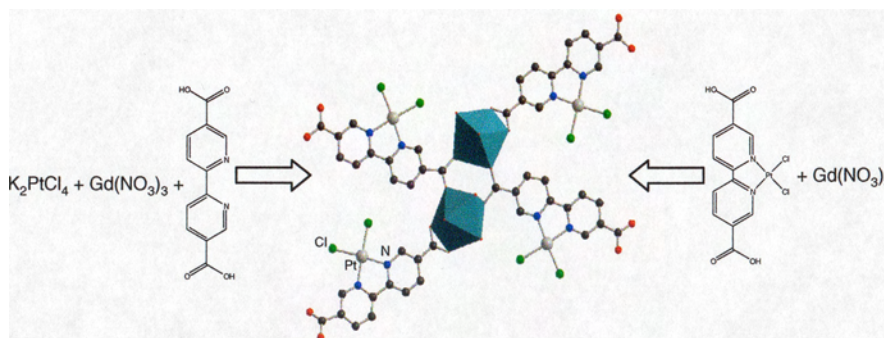
- 59 Erik Fooladi; Hovedoppgave for cand.scient.-graden: Oksidativt induserte reductive eliminasjoner. Et mekanistisk studium av oksidasjonskjemien til CnRhMe_3 , **1997**, UiO
- 60 Irene Fjeldahl; Hovedoppgave for cand.scient.-graden: Studier av oksidasjonskjemien til noen Os- og Ir-komplekser, **2001**, UiO
- 61 Kai Chung Szeto; Hovedoppgave for cand. scient.-graden: Konstruksjon, syntese og karakterisering av nye koordinasjonspolymerer med potensielle katalytiske aktive seter, **2004**, UiO
- 62 Lars Johansson; Doc. Scient afhandling: Hydrocarbon C-H Activation at Cationic Pt(II) Diimine Complexes, **2000**, UiO
- 63 Stian Svelle; Doc. Scient afhandling: An Experimental and Theoretical Study of Reaction Steps Relevant to the Methanol-to-Hydrocarbons Reaction, **2004**, UiO

Indsendt manuskript

Manuskriptet er delt op i introduktion, selve artiklen og supplerende information

Indsendt til Dalton Trans. 10. februar 2006

Table of Content



The bimetallic coordination polymer reported here consists of dichloro(κ^2 -{2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate})Pt(II) units linked together by Gd(III) ions, resulting in an extended framework. The coordination environment around platinum closely resembles organometallic Pt complexes that have been previously found to activate hydrocarbon C–H bonds in homogeneous systems.

Design, synthesis and characterization of a Pt-Gd metal-organic framework containing potentially catalytically active sites

Kai C. Szeto, Kjell Ove Kongshaug,¹ Søren Jakobsen, Mats Tilset,* and Karl P. Lillerud

Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo, Norway

e-mail of corresponding author: mats.tilset@kjemi.uio.no

Summary

A novel bimetallic coordination polymer $\{[(\text{BPDC})\text{PtCl}_2]_3(\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_3)_2\} \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$ (BPDC = 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate) has been designed and synthesized by hydrothermal methods. The new coordination polymer contains subunits of (BPDC)PtCl₂ (**1**) where both N atoms of the BPDC ligand are attached to a square-planar Pt(II) center. The two remaining *cis* coordination sites at Pt(II) are occupied by chloride ions. The final structure (**2**) of the polymeric network is obtained when Gd(III) ions link together the (BPDC)PtCl₂ units, which are organized in sheets, into larger blocks. These blocks are stacked along the crystallographic [010] direction and are held together by a hydrogen bonding scheme that involves carboxylate oxygen atoms and water molecules in the coordination sphere of Gd. The coordination polymer **2** can be obtained in a single-step reaction or in a two-step synthesis where the corresponding Pt complex (**1**) was first synthesized followed by reacting **1** with Gd(NO₃)₃·6H₂O. *In-situ* high temperature powder X-ray diffraction shows that the crystalline coordination polymer transforms into an anhydrous modification at 100 °C. This modification is stable to 350 °C, at which the structure starts to decompose. The coordination sphere around platinum in the polymer closely resembles organometallic Pt complexes that have been previously found to

¹ Current address: Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Technology, N-7491 Trondheim, Norway

catalytically or stoichiometrically activate and functionalize hydrocarbon C–H bonds in homogeneous systems.

Introduction

The direct, selective, catalytic conversion of alkanes, especially methane, into value-added products under mild conditions has become an intensely pursued field of research.¹⁻³ Methane activation in homogeneous system was demonstrated as early as 1969 by Shilov and co-workers,⁴ who discovered that alkane C-H bonds can undergo H/D exchange in deuterated acidic aqueous solution in the presence of K_2PtCl_4 as a catalyst. Moreover, catalytic conversion of methane to a mixture of methanol and chloromethane was achieved in the presence of stoichiometric quantities of K_2PtCl_6 as an oxidizing agent by the same group.⁵ The mechanism of the widely acclaimed Shilov system is believed to comprise the three steps (a) hydrocarbon C-H activation, by oxidative addition or electrophilic activation, accompanied by deprotonation; (b) oxidation of the resulting Pt(II) alkyl to Pt(IV) alkyl; and (c) nucleophilic attack at the Pt(IV) alkyl to provide the functionalized hydrocarbon and concomitant regeneration of the Pt(II) catalyst.⁶

Although the Shilov system serves as a landmark demonstration that it is indeed possible to achieve mild and catalytic functionalization of methane, this catalytic system suffers from limited catalyst lifetime, low reaction rates, and low turnover numbers. More recently, several research groups have shown that Pt(II) complexes with *cis*-coordinated bidentate N-donor organic ligands can activate and functionalize alkane and arene C-H bonds, as has been recently reviewed.⁷ Methane activation has been demonstrated by Bercaw and co-workers at a cationic (tmen)Pt(II) complex in pentafluoropyridine solvent at 85 °C,^{8,9} by Tilset and co-workers at a cationic (diimine)Pt(II) complex in trifluoroethanol at 45 °C,^{10,11} and by Vedernikov at a Pt(II) complex bearing as sulfonated bi(pyridyl)methane ligand in dichloromethane at ambient temperature.¹² Furthermore, catalytic conversion of methane to methyl bisulfate (which can easily furnish methanol) has been reported using a Pt(II) bipyrimidyl complex in warm, fuming H_2SO_4 .¹³ The mechanisms of the C-H activations at the organometallic complexes have

been investigated both with experimental and theoretical methods, as has been recently reviewed,⁷ and closely resembles the behavior of the classical Shilov system.

Finding a system that selectively reacts with the normally unreactive methane C-H bonds in the presence of large quantities of a solvent without detrimental reactions of this solvent and without decomposition of the complex (for example by self-degradation through inter- or intramolecular reactions with its own ligands) is a great challenge. Other problems that are of particular relevance for large-scale chemical processes are the difficulties associated with separating the catalyst from the products, and of products from the solvent (when a solvent is used). These fundamental challenges that are more or less inherent to homogeneous catalysis have motivated us to develop a heterogeneous counterpart of the homogeneous Pt systems discussed above. The ultimate goal is to link separate, isolated organometallic Pt(II) complexes with a well-defined coordination sphere together into a rigid network. The resulting network structure will constitute an example of the class of materials that is commonly referred to as coordination polymers or metal-organic frameworks in the literature.¹⁴⁻¹⁷

Coordination polymers have the advantage that it is possible to control the topology and geometry of the infinite framework. Hence, materials with different properties can be constructed.¹⁵ Coordination polymers with catalytic,¹⁸⁻²⁰ magnetic,²¹⁻²³ gas adsorbing,^{24,25} gas sensing,²⁶ luminescing,²⁷ proton conducting,²⁸ and semiconducting²⁹ properties, to mention just a few, have been reported.

Herein, we report on the synthesis and characterization of a novel coordination polymer containing Pt(II) metal sites where the coordination sphere around Pt closely resembles the organometallic complexes that have been demonstrated to activate hydrocarbon C-H bonds in homogeneous systems. Heterobimetallic Pt-containing coordination polymers are quite unexplored. Only few examples are found in the literature.^{30,31} In the novel coordination polymer, the potentially active sites are created by cis coordination of the N-atoms in 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate (BPDC) to Pt(II). The remaining coordination sites around Pt(II) are occupied by chloride ions, resulting a (BPDC)PtCl₂ building block (**1**). These units are linked together through the carboxylate groups by binding at Gd(III) ions to form an extended framework (**2**). Incorporating and locking the active sites into a solid framework hopefully will help

prevent the chemical and practical problems that are associated with catalyst degradation and product and catalyst separation.

Experimental Section

General procedures

K_2PtCl_4 , $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine were obtained commercially (Aldrich). All chemicals were used as received.

Thermogravimetric analysis was performed with a Rheometric Scientific STA 1500 instrument in an N_2 atmosphere. The rate of heating was $2\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. High-temperature powder X-ray diffraction experiments under N_2 were carried out in a Bühler furnace on a Siemens D500 diffractometer equipped with a Cu X-ray tube and β -filter. The sample was deposited on a Pt filament and heated consequently from $25\text{ }^\circ\text{C}$ to $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Qualitative element analysis of the heavier elements and microscopy were performed with a Philips XL 30 Scanning Electron Microscope. The sample was mounted on carbon tape and covered with a thin layer of gold. NMR data were collected on Bruker DPX 200 and 500 MHz instruments at room temperature with 3-trimethylsilylpropionic acid sodium salt- d_4 as internal standard (^1H and ^{13}C NMR) or $\text{K}_2\text{PtCl}_4 + 2\text{ equiv NaBr}$ in D_2O in a capillary tube, with PtClBr_3^{2-} set at $\delta -2380$ (^{195}Pt NMR). Mass spectrometry measurements were done on a Waters Micromass QTOF II spectrometer. IR spectra were recorded on a Nicolet Magna-IR 550 FT-IR spectrophotometer. Elemental analyses were performed by Ilse Beetz Mikroanalytisches Laboratorium (Kronach, Germany).

Preparation of 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid.

The commercially available (Aldrich) but fairly expensive compound can be quickly prepared on a large scale using the method given by Oki and Morgan³² for the preparation of 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid, with some modifications: To a stirred solution of 5,5'-dimethyl-2,2'-bipyridine (5.076 g, 27.6 mmol) in 125 mL 95% H_2SO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (24.32 g, 82.7 mmol) was added in small portions during 20 min. Cooling was applied if the temperature rose above $80\text{ }^\circ\text{C}$. The stirring was continued until

the temperature was 35 °C and the solution was poured over 800 mL of ice water with additional external cooling. The greenish white solid was separated from the solution either by centrifugation (preferred) or by filtration through a paper filter (time consuming), washed with large quantities of water until the water was no longer discolored, and then once with acetone. The solid was dried in vacuum at 60 °C (yield 6.45 g, 96%). ^1H NMR (200 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) δ 7.89 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 8.12 (dd, J = 8.2, 1.8 Hz, 2 H), 8.79 (d, J = 1.8 Hz, 2 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (50 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOD}$) δ 122.8, 133.3, 139.6, 150.7, 156.7, 173.5. MS 244 m/z 244 (M^+). IR (KBr) 1686 (C=O), 1593 (arom. C=C) cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_4$: C, 59.02; H, 3.30; N, 11.47. Found: C, 58.40; H, 3.11; N, 10.92.

Preparation of $\text{Pt}(\text{BPDC})\text{Cl}_2$ (1).

To a stirred solution of $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (100 mg, 0.27 mmol) in methanol (3.5 mL) was added 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid (66 mg, 0.27 mmol) and the mixture was stirred at ambient temperature for 5 min before heating at reflux for 15 min. The mixture was cooled to room temperature. The now orange solid was separated by filtration, washed with 0.15 M NaOH (7 mL) which turned the solid red, and then dried in vacuum (yield: 123 mg, 89 %), mp. decompose at 350 °C (Fig. S1, ESI†). ^1H NMR (500 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$) δ 8.27 (d, J = 8.2 Hz, 2 H), 8.58 (dd, J = 8.2, 1.6 Hz, 2 H), 9.38 (d, J = 1.6 Hz, 2 H). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (126 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$) δ 126.4, 138.3, 142.2, 150.8, 160.5, 172.8. ^{195}Pt NMR (108 MHz, $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$) δ -1831. IR (KBr) 3553, 1618, 1591, 1557, 1409, 1384 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_4\text{Pt}$: C, 28.25; H, 1.58; Cl, 13.90; N, 5.49; O, 12.54. Found: C, 24.30; H, 1.90; N, 4.69; O, 11.20. It was not possible to get consistent results of the elemental analyses. However, the decomposition in TGA (Fig. S1, ESI†) is consistent with the given formula. Note that the BPDC ligand can be dissolved in aqueous NaOH, whereas the Pt complex cannot.

Preparation of the coordination polymer (2).

Method 1. K_2PtCl_4 (0.12 g, 0.29 mmol), 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid (0.07 g, 0.29 mmol) and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.08 g, 0.18 mmol) were added to a Teflon-

lined vessel filled with distilled water (9.75 g, 0.54 mol). The solution was pre-treated by stirring for 10 min at ambient temperature in air. Hereafter, the vessel was closed in a steel autoclave, placed in a pre-heated oven at 100 °C for 16 hours, and then cooled in water. The product was collected by filtration (polycarbonate 5.0 µm pore size membrane filter), washed with water, and dried in air at ambient temperature (yield: 18 % based on Pt).

Method 2. K₂PtCl₄ (63.9 mg, 0.154 mmol), 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid (36.5 mg, 0.150 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (291.1 mg, 0.644 mmol) and distilled water (9.64 g, 0.535 mol) were added to a Teflon-lined vessel. The vessel was closed in a PEEK (polyether-ether-ketone) autoclave, stirred for 8 h at ambient temperature and then heated rapidly (heating rate: 100 °C/min) to 100 °C, at which temperature it was held for 10 h using microwaves while stirring continuously. The product (red solid) was isolated as described for method 1 (yield: 94.6 mg, 90 % based on Pt). Anal. Calcd for C₃₆H₄₁Gd₂Cl₆N₆O_{23.5}Pt₃: C, 21.13; H, 2.02; N, 4.11. Found: C, 21.78; H, 2.09; N, 4.32.

Method 3. Pt complex **1** (0.06 g, 0.12 mmol), Gd(NO₃)₃·6H₂O (0.05 g, 0.11 mmol), and distilled water (6.90 g, 0.38 mol) were mixed in a Teflon-lined vessel. The solution was pre-treated by stirring for 10 min at ambient temperature in air. The vessel was closed in an autoclave and heated rapidly (heating rate: 80 °C/min) to 100 °C, at which temperature it was held for 10 h. The product was isolated as described for method 1 (yield: 0.05 g, 62 % based on Pt).

Structure determination of **2**.

The structure of **2** was determined by single crystal X-ray diffraction using a Siemens Bruker Smart CCD diffractometer. A total of 915 frames were collected ($\Delta\omega = 0.6^\circ$, 45 s per frame), covering one hemisphere of the reciprocal space. Data reduction and empirical absorption correction were carried out using the programs SAINT⁺³³ and SADABS,³⁴ respectively. The structure was solved by direct methods and refined using the SHELXTL³⁵ program package. We noticed that, despite several data collections on different crystals performed at low temperature, the refinements yielded relatively high reliability factors, probably due to the presence of twinning. This means that the major structural features of **2** should be correct, while some of the quantitative crystallographic

details may be less reliable. Only the heavier atoms (Pt, Gd, Cl) were refined anisotropically and the scattering from the hydrogen atoms was ignored. The crystallographic data are summarized in Table 1, and selected bond distances and angles are given in Table 2.

Table 1. Crystal data and structure refinement for 2.

Empirical formula	C ₃₆ H ₄₁ Cl ₆ Gd ₂ N ₆ O _{23.5} Pt ₃
Formula weight	2046.18
Temperature (K)	105
Wavelength (Å)	0.71073
Crystal system	Orthorhombic
Space group	Pbca (No. 61)
Unit cell dimensions	
a (Å)	18.133(4)
b (Å)	19.987(4)
c (Å)	28.352(6)
Volume (Å ³)	10275(4)
Z	8
Calculated density (g/cm ³)	2.656
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	11.087
F(000)	7640
Crystal size (mm)	0.16×0.05×0.05
Theta range for data collection (deg)	1.68 to 20.84
Limiting indices	-18≤h≤18, -20≤k≤19, -28≤l≤28
Reflections collected / unique	48681 / 5375 [R(int) = 0.2249]
Data / restraints / parameters	5375 / 0 / 364
Goodness-of-fit on F ²	1.041
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0627, wR2 = 0.1159
R indices (all data)	R1 = 0.1192, wR2 = 0.1348
Largest diff. peak and hole	1.714 and -1.510 e.Å ⁻³

Table 2. Selected bond distances (Å) and angles (deg) for **2**.

Pt(1)-N(2)	2.036(19)	Gd(1)-O(11)	2.349(16)
Pt(1)-N(1)	2.03(2)	Gd(1)-OW5	2.378(18)
Pt(1)-Cl(2)	2.304(7)	Gd(1)-OW6	2.479(17)
Pt(1)-Cl(1)	2.305(6)	Gd(1)-O(2)	2.490(18)
Pt(2)-N(3)	2.022(19)	Gd(1)-OW4	2.505(17)
Pt(2)-N(4)	2.03(2)	Gd(1)-O(1)	2.500(18)
Pt(2)-Cl(3)	2.309(6)	Gd(2)-O(6)	2.302(17)
Pt(2)-Cl(4)	2.313(6)	Gd(2)-O(4)	2.343(17)
Pt(3)-N(6)	2.034(17)	Gd(2)-O(9)	2.348(16)
Pt(3)-N(5)	2.07(2)	Gd(2)-OW1	2.348(16)
Pt(3)-Cl(6)	2.303(6)	Gd(2)-OW3	2.387(16)
Pt(3)-Cl(5)	2.315(7)	Gd(2)-OW2	2.459(16)
Gd(1)-O(5)	2.261(19)	Gd(2)-O(8)	2.516(17)
Gd(1)-O(3)	2.340(18)	Gd(2)-O(7)	2.527(17)
Pt(1)-Pt(2)	3.386(2)	Pt(2)-Pt(3)	3.291(2)
N(1)-Pt(1)-N(2)	81.9(8)	N(3)-Pt(2)-Cl(4)	176.4(6)
N(1)-Pt(1)-Cl(2)	176.3(6)	N(4)-Pt(2)-Cl(4)	96.0(7)
N(2)-Pt(1)-Cl(2)	94.5(6)	Cl(3)-Pt(2)-Cl(4)	88.0(2)
N(1)-Pt(1)-Cl(1)	94.9(6)	N(6)-Pt(3)-N(5)	81.2(8)
N(2)-Pt(1)-Cl(1)	176.2(6)	N(6)-Pt(3)-Cl(6)	176.7(5)
Cl(2)-Pt(1)-Cl(1)	88.7(2)	N(5)-Pt(3)-Cl(6)	96.0(6)
N(3)-Pt(2)-N(4)	80.5(8)	N(6)-Pt(3)-Cl(5)	95.1(5)
N(3)-Pt(2)-Cl(3)	95.6(6)	N(5)-Pt(3)-Cl(5)	176.2(6)
N(4)-Pt(2)-Cl(3)	176.0(7)	Cl(6)-Pt(3)-Cl(5)	87.7(2)

Results and Discussion

Structure design

Before starting the synthetic work, certain conditions that the final structure has to satisfy were identified. One important criterium is that the compound must have the catalytically active Pt sites incorporated in the final structure. A Pt(II) source and a cis-chelating nitrogen-based organic ligand are therefore needed. Reasonably labile ligands coordinated to the two remaining sites of the square planar Pt(II) center are also required to provide accessible coordination sites for hydrocarbon binding and activation according to the quite well understood⁷ mechanisms of homogeneous activation. Due to the limited coordination number and square-planar geometric preference of Pt(II), a structure containing only Pt(II) and one type of ligand will probably crystallize as a 2-dimensional layered structure. Such structures will have difficulties to accommodate the increase in coordination number caused by the oxidation of Pt(II) to octahedral 6-coordinate Pt(IV) during C-H activation by an oxidative addition mechanism without collapse of the framework. The introduction of an additional metal center to link the Pt(II) units together may facilitate the desired stabilization of the desired 3-D network structure. To fulfill this requirement, BPDC is chosen as the ligand at Pt(II). This ligand offers two N atoms for binding at the soft Pt center and two carboxylate groups for binding at a harder (more oxophilic) linker metal.

The utilization of K_2PtCl_4 or $\text{KPtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$ (Zeise's salt) which are commercially available for preparation of neutral Pt(II) chelate complexes has been demonstrated.^{36,37} Gadolinium is selected to link the units of **1** into an extended framework. Gd is strongly oxophilic, has a stable +3 oxidation state, and the potential for high coordination numbers. The stable oxidation state is important to preclude oxidation or reduction of the Pt(II) sites that are needed for catalysis, and the high coordination number is desirable because it increases the chance that the final structure will be covalently bonded into a 3-D network that is rigid and thermally stable.

Syntheses.

The BPDC ligand and its PtCl_2 complex **1** are important compounds in this system, hence fast and reliable ways of making these compounds in quite large amounts are

needed. Our reported syntheses are faster and more efficient methods to prepare these compounds than the previously reported methods.^{38,39}

The novel material **2** can be synthesized either by a single-step synthesis from $\text{KPtCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and BPDC, described in the Experimental part as method 1 and method 2, or by a reaction between pre-formed **1** and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (method 3). The main solid material obtained by using method 1 was the unreacted BPDC ligand, in addition to small amounts of **2** (Fig. S2, ESI†), including single crystals (Fig. S3, ESI†). Performing the synthesis in the microwave oven with rapid heating gave crystalline powder (Fig. S4, ESI†) of pure **2**. Applying fast heating on this system therefore resulted in improvements in yield (90 vs. 18 %) as well as purity. Qualitative elemental analysis by SEM confirmed that the sample contained Pt, Gd, and Cl. The lighter elements (C, N, O, H) could not be identified with our instrument. Method 3 also gave pure **2**, but the yield was somewhat reduced compared to method 2 (62 vs. 90 %). Moreover, the typical particle size of the method 3 product is believed to be smaller than for the product from method 2 since the peaks of the powder X-ray diffraction pattern are broader (Fig. S5, ESI†) and the filtration was considerably more time consuming.

Crystal structure of the coordination polymer **2**.

The coordination environments around the Pt and Gd metal centers are illustrated in Figure 1. Bond distances and angles are listed in Table 2. As anticipated, the crystal structure of **2** contains Pt centers with essentially the same coordination environment as in the designed molecular precursor **1**. Each of the three crystallographically non-equivalent Pt atoms have a square planar coordination mode, being coordinated to the two N-atoms of a BPDC molecule and two chloride ions in the remaining *cis* positions. The average bond distances of $d(\text{Pt-N}) = 2.04(5) \text{ \AA}$ and $d(\text{Pt-Cl}) = 2.308(16) \text{ \AA}$ are well in accordance with those observed for related 5,5'-disubstituted 2,2'-bipyridine platinum complexes.⁴⁰⁻⁴² The contraction of the N-Pt-N angle at an average value of 81.2° from the ideal 90° is typical for *cis*-chelating bipyridines as is the expansion of the Cl-Pt-N angles to an average of 95.4° from the ideal 90° .

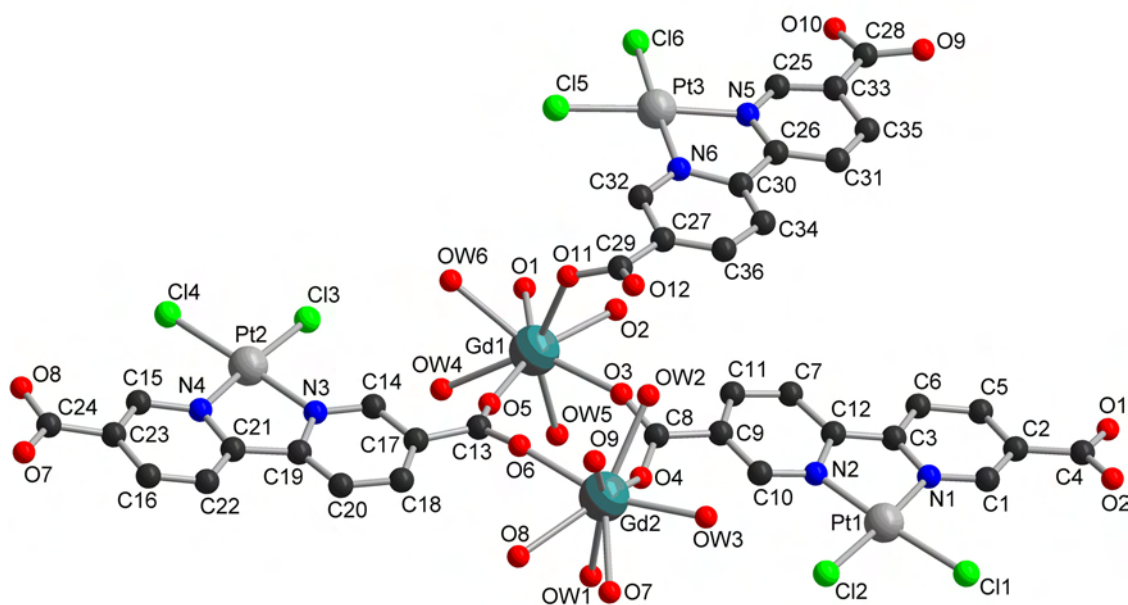


Figure 1. **Asymmetric unit of 2. Hydrogen atoms and uncoordinated water molecules are excluded for clarity.**

It is well known that square planar Pt(II) centers have a tendency to aggregate in the solid state to form complexes possessing short Pt...Pt contacts ($< 3.5 \text{ \AA}$). Most often this result in structures composed of infinite Pt...Pt...Pt chains,⁴¹⁻⁴³ but structures containing discrete dimers dominated by short Pt...Pt contacts are also well known in the literature.⁴⁴⁻⁴⁶ In **2** there are discrete trimers with short Pt...Pt contacts ($d(\text{Pt}(1)\text{-Pt}(2)) = 3.386(2)$ and $d(\text{Pt}(2)\text{-Pt}(3)) = 3.290(2) \text{ \AA}$), as shown in Figure 2. The distance between the trimers is considerably longer ($d(\text{Pt}(1)\text{-Pt}(3)) = 4.892(2) \text{ \AA}$). Crystal structures containing such trimers are rare, and we could find only three examples containing square planar Pt(II) units described in the literature.⁴⁶⁻⁴⁸ In the trimeric stack, the BPDC molecule coordinated to the center Pt atom is rotated approximately 133° with respect to two BPDC molecules above and below. The three Pt atoms do not form a linear axis in the trimer, but are somewhat displaced resulting in a Pt(1)-Pt(2)-Pt(3) angle of 165.0° .

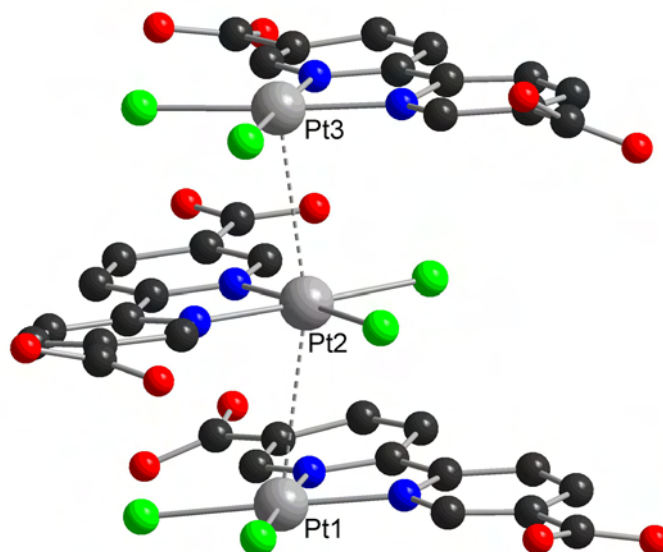


Figure 2. The crystal structure of the trimeric Pt subunit of **2**.

There are two non-equivalent Gd atoms in the asymmetric unit, both coordinated to eight oxygen atoms. In both cases, five of these are carboxylate oxygen atoms, while the remaining three are terminal water molecules ($d(\text{Gd}-\text{O})$: 2.261(19)-2.527(17) Å, $d(\text{Gd}-\text{OW})$: 2.348(16)-2.505(17) Å). Such broad distribution of Gd-O bond length is known from the literature.^{49,50} In the crystal structure of **2** the Gd atoms form dimers with $d(\text{Gd}(1)-\text{Gd}(2)) = 5.534(2)$ Å. The metal centers in the dimers are connected by two carboxylate bridges, both adopting a syn-syn conformation. In addition to this bridging bidentate coordination mode, other carboxylate groups are involved in two other coordination modes to Gd: monodentate and chelating bidentate.

The asymmetric unit also contains 5 fully occupied and 1 half occupied water molecule sites. The Gd dimers are separated by about 13 Å in the [100] direction, creating cages in which these free water molecules reside. They are involved in an extensive hydrogen-bonding scheme that also involves the carboxylate oxygen atoms and the water molecules coordinated to Gd.

The crystal structure of **2** is composed of sheets of **1** stacked along [010] (Figure 3). The distance between the sheets is about 3.3 Å. In the sheets, the units of **1** are packed along [100] with every second unit being rotated by 47°. The Gd dimers serve to link three successive sheets of **1** into larger blocks. These blocks are stacked along [010], and

are held together by a hydrogen-bonding scheme involving carboxylate oxygens and water molecules coordinated to Gd, resulting in a 2-D layered structure.

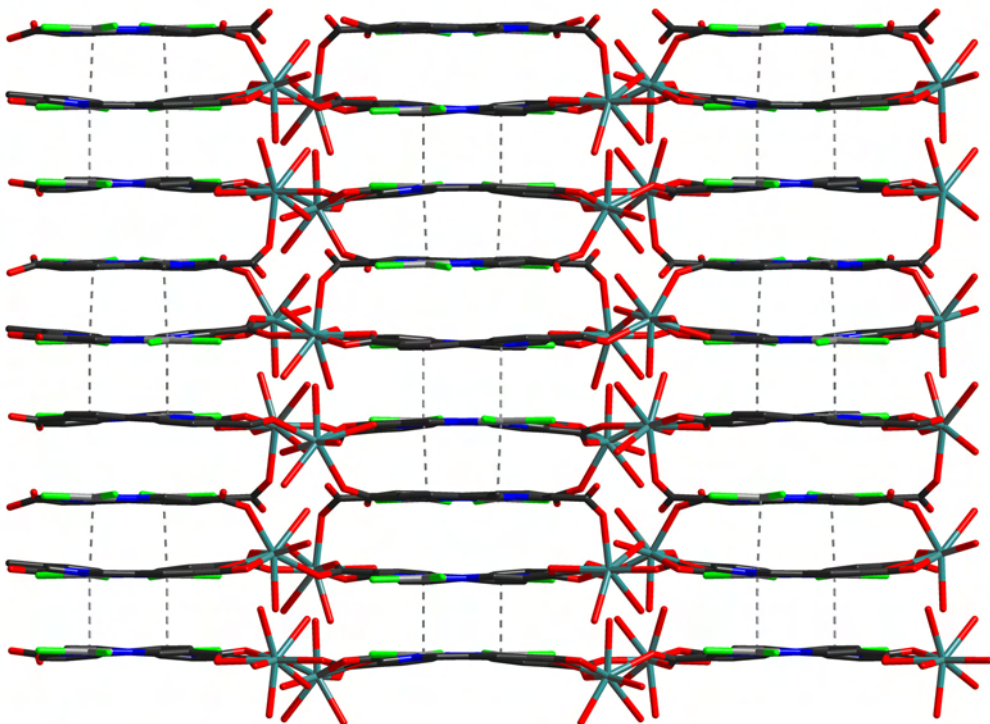


Figure 3. The crystal structure of **2** seen along [100].

Stability of the coordination polymer **2**.

The novel coordination polymer **2** shows an exceptional good thermal stability under atmospheric, inert, and oxidizing conditions (Fig. S6, ESI†). This compound can be stored open to the atmosphere at room temperature for years without any loss of crystallinity (Fig. S7, ESI†).

The thermal stability of **2** in an N₂ atmosphere is depicted in Figure 4. The TGA pattern of **2** at O₂ is virtually the same. The first weight loss around 100 °C is confirmed (Fig. S8, ESI†) to be water (observed: 9.11 %, calculated: 10.12 %). The TGA curve indicates that the water molecules leave the structure in two steps, which suggests that there are two different types of water molecules in the structure. This is in good agreement with the X-ray diffraction data. The first loss can be associated to the

uncoordinated water molecules while the second loss corresponds to the water molecules that are coordinated to gadolinium. Around 350 °C, the compound begins to transform to metallic platinum (confirmed with powder X-ray diffraction) while BPDC and chloride are decomposing (observed: 43.44 %, calculated: 43.56 %) to gaseous species. *In situ* high-temperature powder X-ray diffraction analyses are in excellent agreement with the TGA data. The patterns are reported in Figure 5. The structure transforms to a dehydrated phase at 100 °C (red patterns) with small changes in lattice parameter. The dehydrated phase is stable and remains crystalline until 350 °C, after which the decomposition takes place (green pattern). Pt(II) is reduced to metallic platinum immediately, while crystalline Gd₂O₃ was first observed at 800 °C (cyan patterns).

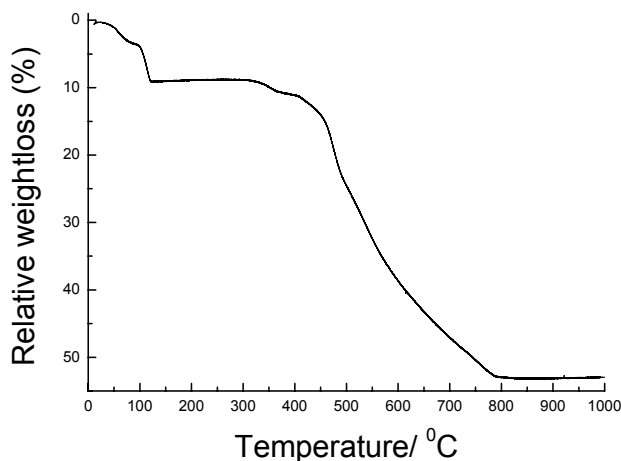


Figure 4. TGA curve for **2** in an N₂ atmosphere.

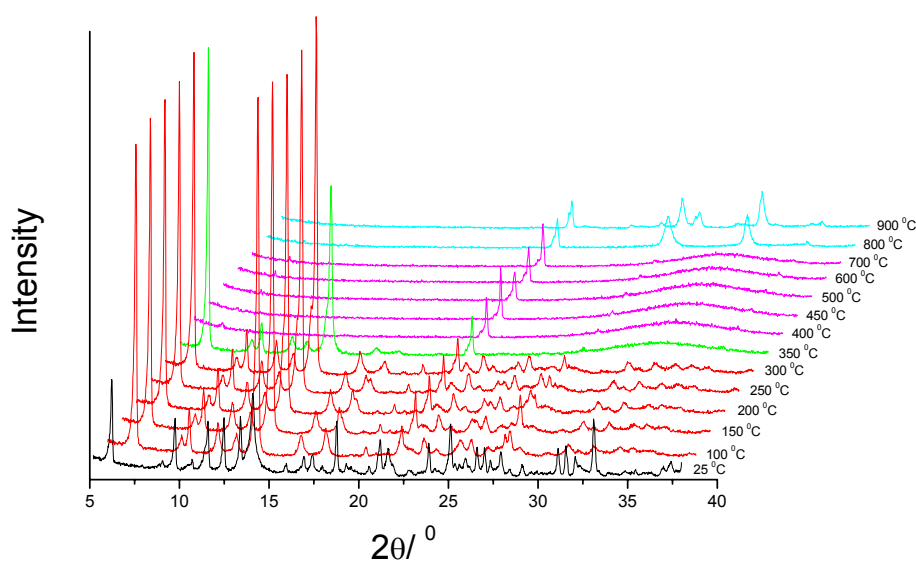


Figure 5. *In-situ* powder X-ray diffraction patterns of **2** at different temperatures in an N₂ atmosphere.

Conclusion

It is an ultimate goal for us to make a heterogeneous version of a catalytically active organometallic complex. This work represents an important step towards this end. In a rationally designed synthesis, a Pt center that is structurally closely related to species that are capable of activating hydrocarbon C–H bonds in homogeneous solutions has been incorporated into the network structure of a coordination polymer that is thermally robust under atmospheric, oxidizing, and reducing conditions.

Acknowledgement

We acknowledge generous financial support from the Norwegian Research Council (NFR).

† Electronic supplementary information (ESI) available

X-ray crystallographic file in CIF format for the structure determination of **2**.
Digital and SEM images of the isolated product, powder X-ray pattern for **2**, TGA patterns and TG-MS plot.

Reference List

1. J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Nature* 2002, **417**, 507-514.
2. R. A. Periana, G. Bhalla, W. J. I. Tenn, K. J. H. Young, X. Y. Liu, O. Mironov, C. Jones and V. R. Ziatdinov, *J. Mol. Cat. A* 2004, **220**, 7-25.
3. B. A. Arndtsen, R. G. Bergman, T. A. Mobley and T. H. Peterson, *Acc. Chem. Res.* 1995, **28**, 154-162.
4. N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov and A. A. Shteinman, *Zh. Fiz. Khim.* 1969, **43**, 2174-2175.
5. N. F. Gol'dshleger, A. A. Shteinman, A. E. Shilov and V. V. Eskova, *Zh. Fiz. Khim.* 1972, **46**, 1353-1354.
6. S. S. Stahl, J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, **37**, 2181-2192.
7. M. Lersch and M. Tilset, *Chem. Rev.* 2005, **105**, 2471-2526.
8. M. W. Holtkamp, J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 848-849.
9. M. W. Holtkamp, L. M. Henling, M. W. Day, J. A. Labinger and J. E. Bercaw, *Inorg. Chim. Acta* 1998, **270**, 467-478.
10. L. Johansson, O. B. Ryan and M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* 1999, **121**, 1974-1975.
11. H. Heiberg, L. Johansson, O. Gropen, O. B. Ryan, O. Swang and M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, **122**, 10831-10845.
12. A. N. Vedernikov, J. C. Fettingner and F. Mohr, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 11160-11161.
13. R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh and H. Fujii, *Science* 1998, **280**, 560-564.
14. S. R. Batten, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2001, **5**, 107-114.

15. S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, **43**, 2334-2375.
16. C. Janiak, *Dalton Trans.* 2003, 2781-2804.
17. S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* 2003, **32**, 276-288.
18. R. Tannenbaum, *Chem. Mater.* 1994, **6**, 550-555.
19. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, S. I. Jun, J. Oh, Y. J. Jeon and K. Kim, *Nature* 2000, **404**, 982-986.
20. C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 8940-8941.
21. M. J. Plater, M. R. St. J. Foreman, E. Coronado, C. J. Gómez-García and A. M. Z. Slawin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 4209-4216.
22. K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou and G. Férey, *J. Mater. Chem.* 2003, **13**, 2208-2212.
23. K. Barthelet, D. Riou, M. Nogues and G. Férey, *Inorg. Chem.* 2003, **42**, 1739-1743.
24. J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* 2004, **126**, 5666-5667.
25. L. Pan, K. M. Adams, H. E. Hernandez, X. Wang, C. Zheng, Y. Hattori and K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 3062-3067.
26. J. N. Wilde, A. J. Wigman, J. Nagel, U. Oertel, A. Beeby, B. Tanner and M. C. Petty, *Acta Polymer.* 1998, **49**, 294-300.
27. Z. Wang, C.-M. Jin, T. Shao, Y.-Z. Li, K.-L. Zhang, H.-T. Zhang and X.-Z. You, *Inorg. Chem. Commun.* 2002, **5**, 642-648.
28. S. Kanda and F. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996, **69**, 477-483.
29. M. A. Fox and D. A. Chandler, *Adv. Mater.* 1991, **3**, 381-385.
30. C. Mulcahy, F. M. Dolgushin, K. A. Krot, D. Griffith and C. J. Marmion, *Dalton Trans.* 2005, 1993-1998.
31. H. Lang, A. del Villar and B. Walfort, *Inorg. Chem. Commun.* 2004, **7**, 694-697.
32. A. R. Oki and R. J. Morgan, *Syn. Comm.* 1995, **25**, 4093-4097.
33. SAINT+, version 6.22. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2001.
34. G. M. Sheldrick, SADABS: Empirical Absorption Corrections Program; University of Göttingen, Germany, 1997.

35. SHELXTL, Version 6.10. Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, 2000.
36. J. C. Briggs, C. A. McAuliffe, W. E. Hill, D. M. A. Minahan, J. G. Taylor and G. Dyer, *Inorg. Chem.* 1982, **21**, 4204-4210.
37. W. E. Hill, D. M. A. Minahan, J. G. Taylor and C. A. McAuliffe, *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 6001-6005.
38. F. H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* 1946, **68**, 2574-2577.
39. E. A. M. Geary, N. Hirata, J. Clifford, J. R. Durrant, S. Parsons, A. Dawson, L. J. Yellowlees and N. Robertson, *Dalton Trans.* 2003, 3757-3762.
40. V. M. Miskowski, V. H. Houlding, C.-M. Che and Y. Wang, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 2518-2524.
41. M. J. Coyer, R. H. Herber and S. Cohen, *Acta Cryst., C* 1991, **C47**, 1376-1378.
42. M. Kato, K. Sasano, C. Kosuge, M. Yamazaki, S. Yano and M. Kimura, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 116-123.
43. W. B. Connick, L. M. Henling and R. E. Marsh, *Acta Cryst., B* 1996, **B52**, 817-822.
44. B. Spingler, D. A. Whittington and S. J. Lippard, *Inorg. Chem.* 2001, **40**, 5596-5602.
45. Z. Wang, Y. Guan, P. E. Fanwick, J. G. Stowell, D. E. Bergstrom and M. A. Green, *Inorg. Chim. Acta* 2000, **307**, 57-62.
46. H. Endres, *Acta Cryst., B* 1982, **B38**, 1316-1317.
47. P. Khodadad and N. Rodier, *Acta Cryst., C* 1987, **C43**, 1690-1692.
48. A. J. Goshe, I. M. Steele and B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* 2003, **125**, 444-451.
49. Y.-F. Zhou, F.-L. Jiang, D.-Q. Yuan, B.-L. Wu, R.-H. Wang, Z.-Z. Lin and M.-C. Hong, *Angew. Chem., Int. Ed.* 2004, **43**, 5665-5668.
50. Z. He, Z.-M. Wang and C.-H. Yan, *CrystEngComm* 2005, **7**, 143-150.

Supplementary Information

Design, synthesis and characterization of a Pt-Gd metal-organic framework containing potentially catalytically active sites

Kai C. Szeto, Kjell Ove Kongshaug,² Søren Jakobsen, Mats Tilset,* and Karl P. Lillerud

Department of Chemistry, University of Oslo, P.O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo, Norway

e-mail of corresponding author: mats.tilset@kjemi.uio.no

² Current address: Norwegian University of Science and Technology, Department of Materials Technology, N-7491 Trondheim, Norway

Supplementary Information S1. TGA of the [BPDC]PtCl₂ complex (**1**).

The melting point of **1** ([BPDC]PtCl₂, BPDC = 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate) could not be clarified by standard procedure for organic molecules, caused by the high thermal stability. The temperature of decomposition was determined by TGA. 9.22 mg of the sample was placed in an Al₂O₃ crucible and heated from room temperature to 1000 °C (heating rate: 5°C/min) with a continuous flow of N₂ (15 ml/min). The TG-pattern is depicted in Fig. S1.

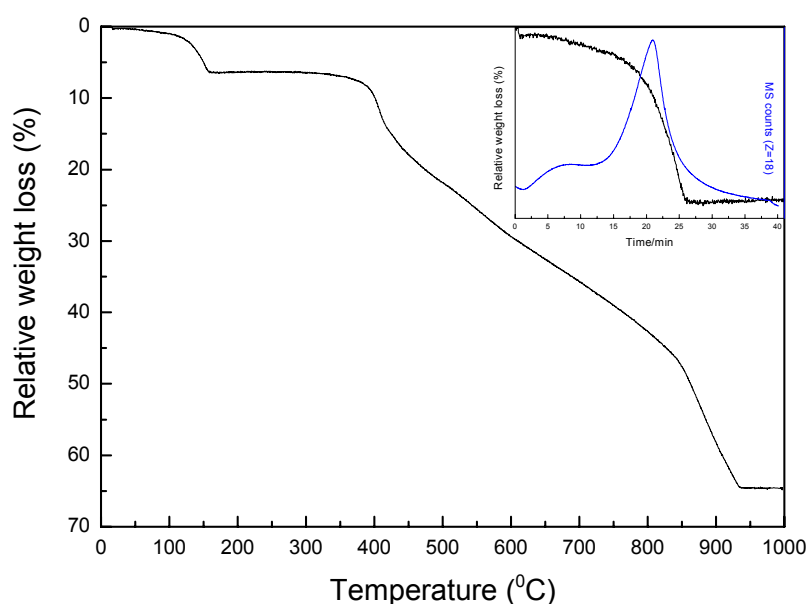


Fig. S1: Decomposition of **1** followed by TGA. The inset reports the TG-MS data.

The first weight loss around 100 °C fits to 2 water molecules per [BPDC]PtCl₂ molecule (observed: 6.39%, calculated: 6.60%). The inset of Fig. S1 reports the TG-MS analysis around the first weight loss (TG-curve in black and MS-curve in blue). A separate OmniStar GSD300 O mass spectrometer was connected to the TGA furnace through a stainless steel capillary. The tip of the capillary was placed just above the sample. Only signals from mass number 17 and 18 were observed to increase. The signal ratio between m_{17}/m_{18} is constantly about 0.26 and strongly suggests that water is the leaving component.

The next weight loss extends from 350 °C to 940 °C. This region corresponds to decomposition of the organic part and chloride in the complex (observed: 58.18%, calculated: 57.70%). The final residue is metallic platinum (observed: 35.43 % left, calculated: 35.71 %).

Supplementary Information S2. Studies of coordination polymer (2) by microscopy.

A light microscope image of the isolated product (Fig. S2) shows presence of at least two different phases in the isolated product synthesized by method 1 (described in the article). Peaks in the powder X-ray pattern can easily be assigned to 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylic acid (the ligand) and the coordination polymer **2** ($\{[(BPDC)PtCl_2]_3(Gd(H_2O)_3)_2\} \cdot 5.5H_2O$).

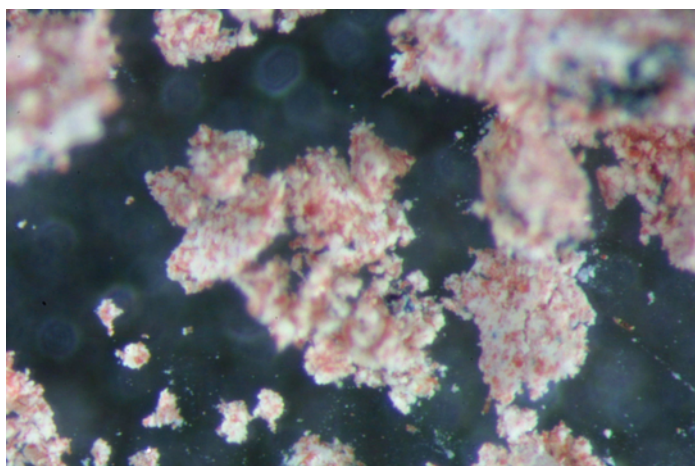


Fig. S2: Digital image of the isolated product synthesized in a stainless steel autoclave.

Thus, the white powder on Fig. S2 is the un-reacted ligand while the red compound is **2**. Analysis in SEM indicates that single crystals of the new phase are present (Fig. S3).

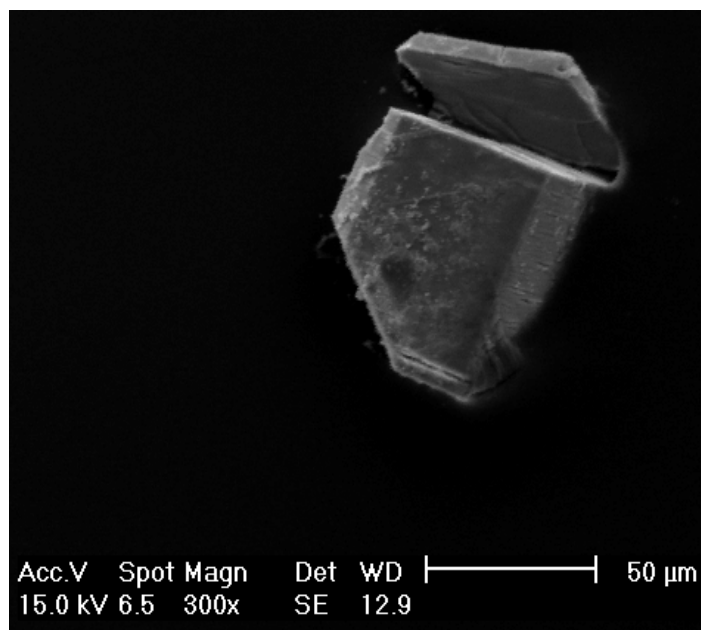


Fig. S3: SEM image of a crystal.

Supplementary Information S3. X-ray diffraction patterns for coordination polymer (2).

Powder X-ray diffraction (XRD) data are recorded in a Bruker AXS D5000 diffractometer in Bragg-Brentano geometry. The diffractometer is equipped with Cu-tube, single Ge-monocromator ($\lambda=1.540598 \text{ \AA}$) and PSD (position sensitive detector). All patterns without further description are collected at room temperature in air.

The sample was deposited on a flat sample holder of glass. The pattern was collected with a step size of 0.015° (2θ -range) and 1 second exposure per step.

The experimental powder X-ray diffraction (XRD) pattern is compared with the simulated pattern from single crystal data in Fig. S4.

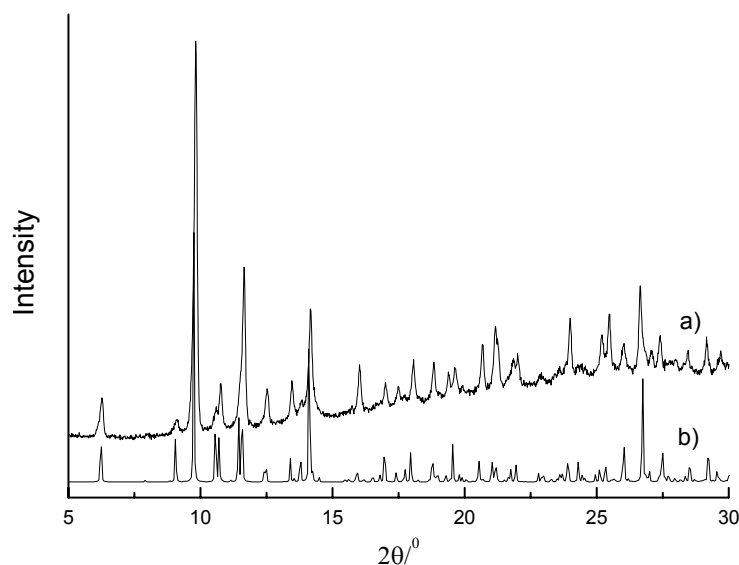


Fig. S4: Observed (a) and simulated (b) XRD pattern of **2**.

Compound **2** can be synthesized by different methods as discussed in the article. Each method gives different quality of the product, their XRD patterns are shown in Fig. S5. The product synthesized in an oven with slow heating rate forms a multi-phase system (pattern a), including single crystal of **2**. Due to an orientation effect of the sample, the intensity distribution may be different. Performing the synthesis with fast heating rate in a microwave oven results a crystalline powder (pattern b). The XRD pattern of **2** synthesized after mixing **1** and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is denoted as c) in Fig. S5. The peak positions remain on the same places as pattern b. However, the peaks are broader which indicate that the product is less crystalline or has a relative small particle size.

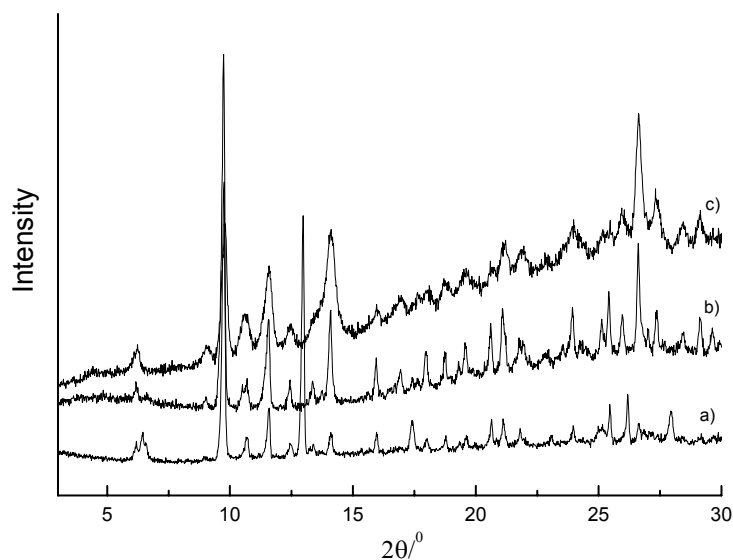


Fig. S5: X-ray patterns of **2** synthesized by different methods.

Supplementary Information S4. Stability of coordination polymer (**2**).

The TGA pattern of **2** in O₂ atmosphere (red curve) is depicted in Fig. S6. The heating rate was 10 °C/min. The sample (12.57 mg) was placed in an Al₂O₃ crucible with a continuous flow (15 ml/min) of O₂ during the analysis. The corresponding experiment in N₂ atmosphere (taken from the article) is again given (as the blue curve) for comparison. The results show that **2** are stable under both inert and oxidizing conditions.

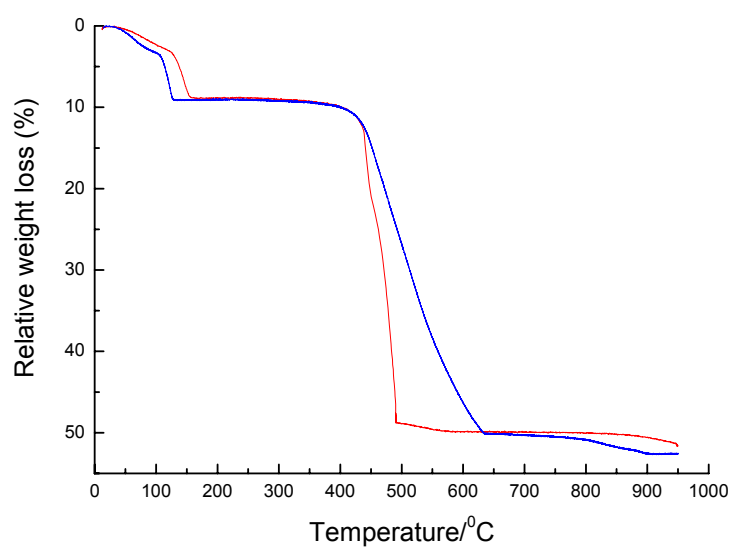


Fig. S6: TGA analysis of **2** in N₂ (blue curve) and O₂ (red curve) atmosphere.

Fig. S7 shows the powder X-ray patterns from the same synthesis batch of **2** (synthesized by method 1) recorded after some hours (curve a), one year (curve b) and two years (curve c) after the product was isolated. The powder X-ray patterns confirm that the sample is still crystalline after years and the structure is stable. The compound has in the mean time been stored in a closed colorless glass tube at normal atmosphere and ambient temperature without further protection of light and moisture.

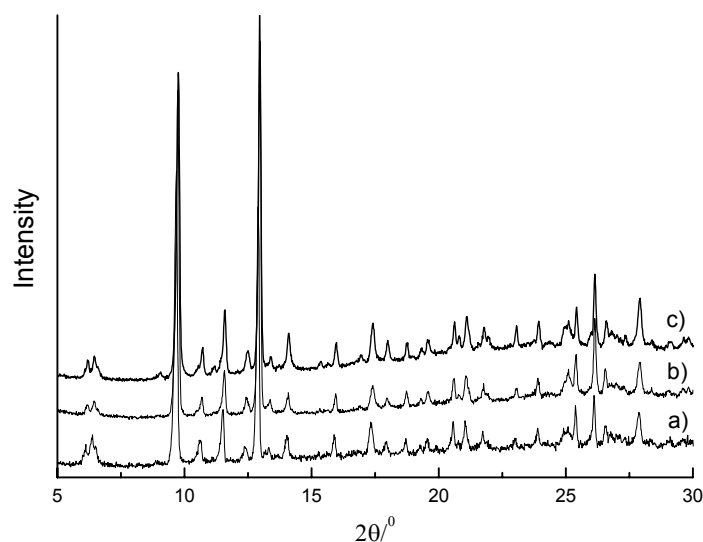


Fig. S7: Powder X-ray patterns of **2** taken after some hours (curve a), 1 year (curve b) and 2 years (curve c) after the product was isolated.

Supplementary Information S5. Solvent removal from the structure followed by TG-MS.

The composition of the exhaust during a TGA can be identified by connecting a MS to the system (TG-MS). A separate OmniStar GSD300 O mass spectrometer is connected to the TGA furnace through a stainless steel capillary. The tip of the capillary is located above the Al₂O₃ sample holder. The sample is then heated to 220 °C (heating rate: 5 °C/min) with continuously flow of N₂. The result is illustrated in Fig. S8 and confirms that water is leaving at the first weight loss in the TGA.

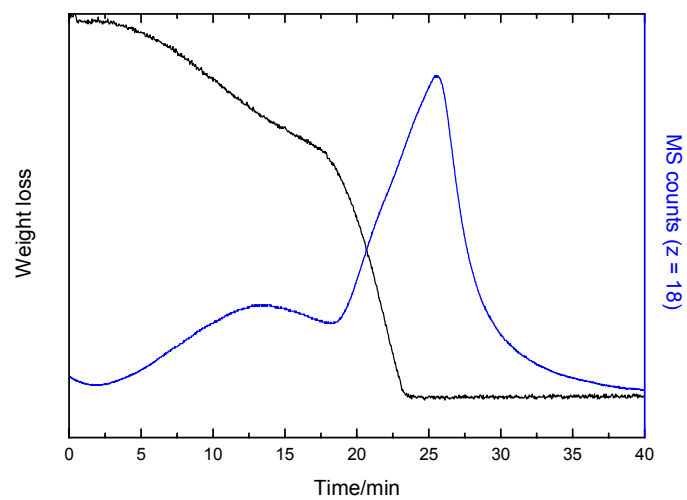


Fig. S8: TG-MS results. The weight loss is represented by the black curve and the blue curve is the MS counts of mass number 18 (corresponds to water).

Poster OKV 2005



University of Oslo

Functionalized Linkers for Metal-Organic Frameworks

Søren Jakobsen, Mats Tilset, UIO

The modern chemical industry depends heavily on vast amounts of catalysts. Zeolites or zeolite-like compounds with cavities of molecular sizes have found widespread use. Organic chemists usually use rather small metal-organic compounds for catalysis in small scale glass equipment. The goal of every catalysis-oriented chemist is to prepare catalysts which are cheap, and perform the desired conversion without any by-products.

The heterogeneous catalyst properties:

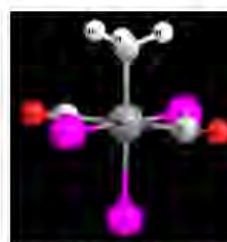
- High thermal stability
- Easy removal after reaction/low reaction possibilities
- Relatively cheap
- Easy synthesis
- Well-defined catalytic sites
- Some structural selectivity
- Some chemical selectivity
- Clear product distribution



Zeolite ZSM-5 typical high silica zeolite used in hydrocarbon conversion

The homogeneous catalyst properties:

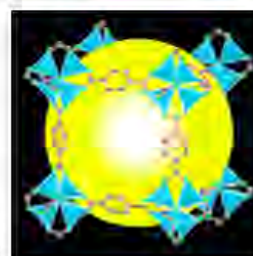
- Limited thermal stability
- Well-defined single catalytic sites
- Difficult removal
- High chemical selectivity
- Only few products



Intermediate in the Monsanto Acetic Acid Process, used for converting methanol to acetic acid

Metal-Organic Frameworks – MOFs:

The chemistry of MOFs has exploded the last few years (1). MOFs are supramolecular materials made by organic linker molecules and a metal which has the ability to coordinate to these linkers. In order to make a network, at least two coordination sites are required on every linker molecule. MOFs may resemble zeolites by having narrow pores of molecular proportions, making them molecular sieves and containers for gases and organic molecules. Importantly, these materials often have high thermal stability (2).

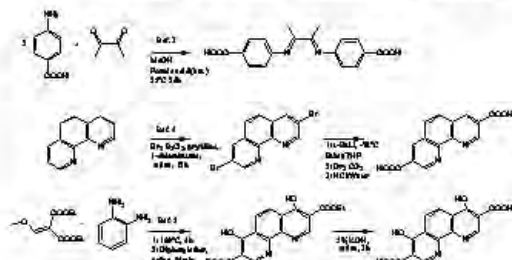


A MOF built with terephthalic acid as linker and Zr as coordination sites (2)

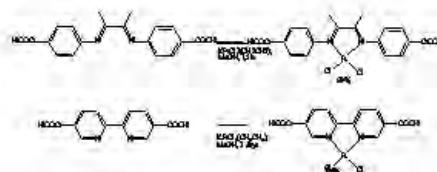
Functionalized MOFs

In order to achieve a highly modifiable catalyst but with the advantages of the heterogeneous catalyst, we wish to build a homogeneous catalyst into a MOF system. The strategy is to attach a catalytically active metal to the organic linker. This new type of catalyst will inherit certain desirable properties:

- The pore size is determined only by the linker size
- The properties of the metal center is determined by the linker system and by the ligands of the metal
- Large internal surface which gives a large area for adsorption
- Since other MOFs are thermally stable, we anticipate that ours will be as well



Some of the reactions we have used in our linker synthesis



The coordination of the active metal to the linker prior to the actual MOF synthesis

References:

1. S. Kitagawa et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* (2004), 43, 2334-2375
2. Yaghi et al. *Science* (2002), 296, 469-472
3. B. P. Binkley et al. *J. Org. Chem. Comm.* (2003), 6, 680-684

4. Y. Saito et al. *Can. J. Chem.* (1997), 75, 1336-1339
5. H. R. Snyder et al. *JACS* (1949), 68, 1320-1322

Poster OKV 2006



University of Oslo

Design and Construction of a Hetero-Bimetallic Organic Framework

Søren Jakobsen, Mats Tilset, UIO

We do metalorganic synthesis and our goal is to build catalytic active systems, which can be used in industrial processes.

The catalyst of today:

Heterogeneous catalyst:
eg. Zeolites

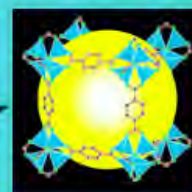
- Inexpensive
- Thermally stable
- Easily removed

Homogeneous catalyst:
eg. organometallics

- Tunable
- Well defined catalytic site
- Limited byproducts

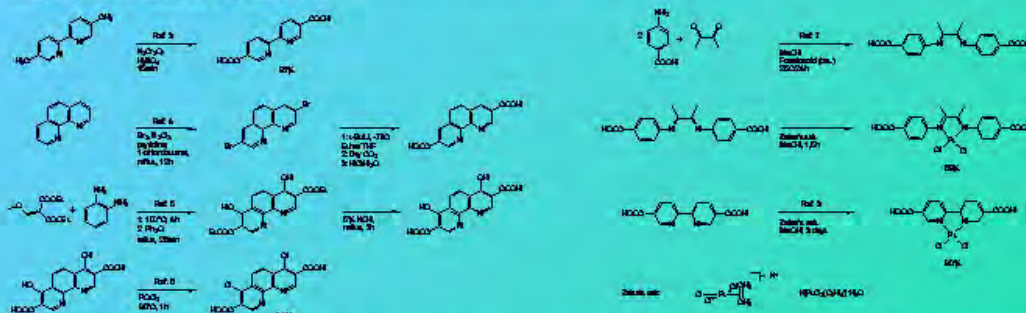
The catalyst of tomorrow:

MOF

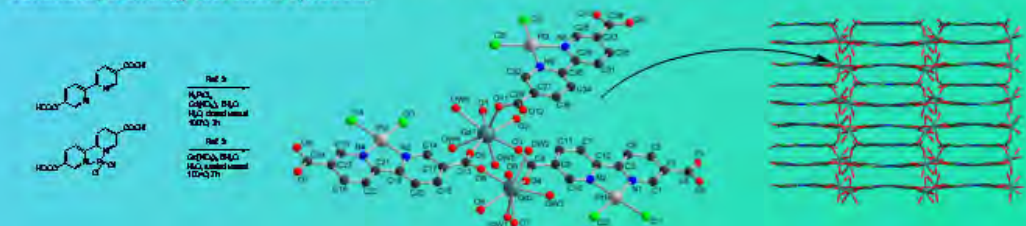


Metallorganic Frameworks - MOFs
The discovery of MOFs has revolutionized the catalytic arena (1). MOFs are metal-organic materials, no metals or organics, have molecular pores which have the ability to coordinate to their ligands. In order to achieve a hetero-bimetallic MOF, two different metals are required in every three molecules. MOFs are porous materials, up to 1000 Å pore size, of various properties, including catalytic activity and can be used for gas and liquid separation, storage, and catalysis, when they have catalytic activity (2).

Our primary work is done on Pt-containing complexes and making their properties available to the engineering process chemist. One way of doing this is assembling them into MOFs. We use carboxylic acid groups as secondary coordination sites to achieve zeolite-like structures for our complexes.



We have recently prepared novel MOFs using some of these compounds. The MOFs have been prepared under hydrothermal conditions, in analogy with zeolite synthesis.



In the part of the MOF structure shown, one should imagine that all carboxylic residues are coordinated to a Gd atom. The catalytic abilities of our MOFs are currently under intense investigation.



References:

- 1: S. Kitagawa et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2004), 43, 2334-2375
- 2: Yaghi et al. *Science* (2002), 295, 469-472
- 3: Papers submitted
- 4: Y. Saito et al. *Can. J. Chem.* (1997), 75, 1335-1339

- 5: H. R. Snyder et al. *JACS* (1946), 68, 1320-1322
- 6: B. Verheyde et al. *JOC* (2001), 66, 4062-4064
- 7: B. P. B. et al. *Angew. Chem. Comm.* (2003), 6, 680-684
- 8: <http://mycompage.com>